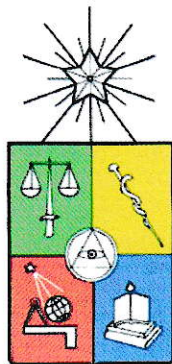


UCh-FC
G. Ambiental
B 874
C-1



**“APLICACIÓN DE OXIDACIÓN AVANZADA CATALÍTICA EN EL
TRATAMIENTO DE RESIDUOS INDUSTRIALES LÍQUIDOS
UTILIZANDO OZONO COMO AGENTE OXIDANTE”**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

QUIMICO AMBIENTAL



ULRIKE BROSCHEK SANTELICES

Director de Seminario de Título : Dr. MIGUEL MARDONES L.

Profesor Patrocinante : Ms. Ing. FERNANDO VALENZUELA L. .

Diciembre, 2004

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO**

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el seminario de Título presentado por la alumna:

ULRIKE BROSCHEK SANTELICES

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental.

Comisión

Director: Dr. Miguel Mardones L.....

Miguel Mardones L.

Co- Director: Carlos Pinilla D.....

Pinilla

Profesor Patrocinante: Ms. Ing. Fernando Valenzuela L.....

[Signature]

Corrector: Dr. Marcela Urzúa A.....

Marcela Urzúa A.

Corrector: Jaime Sapag H.....

Jaime Sapag H.



Dedicatoria

Dedico esta memoria a mi familia con mucho amor...



Agradecimientos



En primer lugar quiero agradecer en forma especial a la gente de Medio Ambiente de Fundación Chile.

Gracias, Marcela Angulo por recibirme e integrarme, ofreciéndome la oportunidad de realizar mi memoria en un lugar privilegiado donde la investigación e innovación tecnológica se practica día a día con el fin de entregarle al país herramientas que permitan un desarrollo sustentable.

Quiero agradecer a toda la gente que trabaja en el Programa de Tecnologías Ambientales de Fundación Chile. Comenzando por su director, Miguel Mardones, quien me invitó de manera muy generosa a trabajar en conjunto con su equipo de trabajo, confiando y apoyando siempre lo que estaba haciendo.

Carlos Pinilla, te agradezco en forma especial por haberme ayudado a sacar adelante este seminario de título. Me acogiste y gracias a tu guía, que me ayudó a aprender muchas cosas, logramos un resultado excelente.

Quiero darle las gracias a mis mejores compañeros de trabajo. Gracias Cristian, Alexander, Paula, Flavio, Gilda, Katherine, Giordana, Yuyo, chica, Jorge y Vero por su apoyo, generosidad, sonrisa, consejo, compañerismo y amistad.

Me siento muy privilegiada y orgullosa de haber podido trabajar con este grupo humano maravilloso.

Luego, quiero agradecer a mi profesor patrocinante Fernando Valenzuela por su ayuda, consejo, apoyo y tiempo dedicado. Gracias a su dedicación logré realizar una memoria de acuerdo con el nivel exigido por la universidad.

Finalmente, quiero agradecer a mis padres. Gracias a su apoyo pude estudiar Química Ambiental una carrera apasionante que cumplió con todas mis expectativas.

INDICE GENERAL



RESUMEN.....	viii
1 INTRODUCCION	1
1.1 Industria de Celulosa.....	3
1.2 Tratamientos de residuos industriales líquidos.....	7
1.2.1 Tratamientos primarios.....	7
1.2.2 Tratamientos secundarios	9
1.2.3 Tratamientos terciario.....	11
1.3 Tecnologías avanzadas de oxidación.....	12
1.4 Ozono agente oxidante.....	14
1.5 Oxidación avanzada catalítica.....	16
1.6 Planteamiento del problema.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
Objetivo General.....	20
Objetivos Específicos.....	20
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
3.1 Síntesis y adsorción de catalizadores sobre alúmina.....	22
3.2 Pruebas preliminares.....	23
3.3 Determinación de análisis para cuantificar contaminantes.....	25
3.3.1 Análisis de fenol.....	25
3.3.2 Análisis físico químico de efluentes.....	27
3.4 Implementación del sistema de OAC.....	29
3.5 Pruebas de OAC con fenol sintético.....	32



3.6 Pruebas de OAC con efluente proveniente de CELCO.....	32
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1 Síntesis y adsorción de catalizadores sobre alúmina.....	33
4.2 Pruebas preliminares.....	34
4.3 Pruebas de OAC con fenol sintético.....	43
4.4 Pruebas de OAC con efluente proveniente de CELCO.....	54
5 CONCLUSIONES.....	66
6 APÉNDICES.....	68
Apéndice 1.....	69
Apéndice 2.....	89
Apéndice 3.....	95
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98



INDICE DE FIGURAS

Figura N°1.1	Principales exportadores de celulosa en el mundo.....	3
Figura N°1.2	Producción física de celulosa.....	4
Figura N°1.3	Componentes principales de la madera.....	5
Figura N°1.4	Diagrama de flujo del proceso de celulosa.....	7
Figura N°1.5	Estructura general de la lignina.....	18
Figura N°3.1	Plan de trabajo.....	21
Figura N°3.2	Catalizadores adsorbidos sobre alúmina.....	22
Figura N°3.3	Sistema OAC escala laboratorio.....	23
Figura N°3.4	Protocolo de toma, preservación y análisis de muestra.....	26
Figura N°3.5	Toma de muestra.....	27
Figura N°3.6	Equipos utilizados para análisis físico químico de efluentes....	28
Figura N°3.7	Sistema OAC escala banco.....	30
Figura N°3.8	Generador de ozono.....	30
Figura N°3.9	Sistema OAC escala banco.....	31
Figura N°4.1	Remoción de fenol utilizando FeO como catalizador.....	35
Figura N°4.2	Cat.(FeO) + ozono + solución de fenol con cambio de caudal.....	36
Figura N°4.3	Comparación de eficiencias de catalizadores.....	37
Figura N°4.4	Subproductos de degradación de fenol.....	38
Figura N°4.5	Subproductos de degradación de fenol.....	38
Figura N°4.6	Estructura del ozono.....	39
Figura N°4.7	Estructura de Lewis para el ozono.....	39
Figura N°4.8	Generador de ozono por descarga de dieléctricos.....	40
Figura N°4.9	Oxidación indirecta de fenol mediada por ozono.....	42
Figura N°4.10	Imagen microscópica de corte transversal de alúmina soportada.....	44
Figura N°4.11	Esquema comparativo de alúminas con diferente concentración de catalizador adsorbido.....	45
Figura N°4.12	Efecto de la temperatura sobre la remoción de fenol.....	46
Figura N°4.13	Efecto del pH sobre la remoción de fenol.....	47
Figura N°4.14	Mecanismo de degradación de fenol mediada por ozono.....	50
Figura N°4.15	Mecanismo de descomposición de ozono.....	52
Figura N°4.16	Efecto del tiempo sobre la degradación de fenol.....	53

Figura N°4.17	Efecto del pH sobre la remoción de fenol.....	55
Figura N°4.18	Efecto del pH sobre el efluente.....	56
Figura N°4.19	Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol....	57
Figura N°4.20	Efecto del tiempo de residencia sobre el efluente.....	58
Figura N°4.21	Efecto de la concentración de ozono sobre el efluente.....	59
Figura N°4.22	Efecto del tiempo sobre la remoción de fenol.....	60
Figura N°4.23	Estructura de la lignina.....	61
Figura N°4.24	Efecto del tiempo sobre la remoción de fenol.....	62
Figura N°4.25	Efecto del catalizador sobre la remoción de fenol.....	63



INDICE DE TABLAS

Tabla N°1.1	Plantas de celulosa en Chile.....	5
Tabla N°1.2	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	13
Tabla N°1.3	Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs)..... Constantes de velocidad (k en $L\ mol^{-1}s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos	14
Tabla N°1.4	orgánicos.....	16
Tabla N°4.1	Catalizadores sintetizados y adsorbidos sobre alúmina.....	34
Tabla N°4.2	Diferentes concentraciones de catalizador adsorbido sobre alúmina.....	43
Tabla N°4.3	Descomposición de fenol utilizando catalizadores adsorbidos.....	43
Tabla N°4.4	Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol	48
Tabla N°4.5	Efecto de la concentración de ozono sobre la remoción de fenol	48
Tabla N°4.6	Remoción de DQO.....	53
Tabla N°4.7	Condiciones iniciales del efluente de CELCO condensado de planta térmica de evaporación.....	53
Tabla N°4.8	Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol	57
Tabla N°4.9	Efecto de la concentración de ozono sobre la remoción de fenol	58
Tabla N°4.10	Tratamiento con OAC de efluente, relación másica de ozono/DQO 0,6:1.....	65
Tabla N°4.11	Tratamiento con OAC de efluente, relación másica de ozono/DQO 1,7:1.....	65

RESUMEN

Las empresas que actualmente descargan residuos industriales líquidos (RILES) a los sistemas de alcantarillado, aguas superficiales o napas subterráneas, tienen según la normativa vigente, plazos definidos para implementar sistemas de tratamiento de sus efluentes. En el mundo, se han desarrollado diversas tecnologías de tratamiento de RILES que contienen elementos contaminantes, no degradables por tecnologías convencionales. Una de estas tecnologías que será utilizada en este estudio es la "Oxidación Avanzada Catalítica" (OAC), la cual usa ozono como agente oxidante, en presencia de catalizadores.

El estudio contempla el desarrollo de un sistema de tratamiento de RILES que integre un tratamiento en base a OAC para abatir un contaminante tóxico que se encuentra en efluentes provenientes de la industria de la celulosa y que está normado por la legislación vigente, el fenol. Para ello, se estudiará en primer lugar la remoción de fenol sintético en solución acuosa por OAC y luego se aplicará esta tecnología a un efluente proveniente de una empresa del sector de celulosa.

Se establecieron las condiciones óptimas de operación donde parámetros como temperatura, pH, tiempo de residencia y consumo de agente oxidante fueron considerados.

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que esta tecnología sirve para descontaminar efluentes provenientes de la industria de celulosa que contienen fenol, asegurando el cumplimiento de la norma que lo regula, en este caso D.S. N°90/2000.

Esta tecnología puede ser una solución eficiente y de menor costo de implementación y operación para la industria nombrada comparando con otras técnicas existentes actualmente en el mercado y las ya desarrolladas por "Fundación Chile".

1 INTRODUCCIÓN

En el mundo, el desarrollo y el crecimiento de las actividades económicas del hombre han tenido un impacto negativo sobre el medio ambiente. La actividad industrial en sus diversos procesos genera además de productos deseados, productos no deseados denominados residuos industriales. Éstos pueden ser sólidos, líquidos o gases y como tales pueden o no ser tratados y/o reutilizados antes de ser eliminados del sistema y dispuestos en algún punto. Con el crecimiento de la población y el desarrollo de los países se ha observado un aumento en la generación de residuos y por lo tanto la magnitud de los impactos sobre el medio ambiente ha ido en aumento. El empeoramiento de la calidad del aire, del agua y la degradación de los suelos hace indispensable el control y manejo de los residuos de manera que sean en lo posible tratados y/o minimizados para así impedir la degradación del medio ambiente.

En nuestro país con el fin de evitar la degradación de los cuerpos de agua, se han dictado normas que regulan las descargas de residuos a estas corrientes. Según el Decreto Supremo N° 609 publicado el 20 de julio del año 1998 en el Diario Oficial, que regula las descargas de residuos industriales líquidos (RILES) a los sistemas de alcantarillado, las industrias conectadas a redes de alcantarillado, que en el momento de entrada en vigencia de la norma, cuentan con plantas de tratamiento de aguas servidas tienen un plazo de un año para la implementación de sistemas de tratamiento de sus RILES. Aquellas redes de alcantarillado que no cuentan con sistemas de tratamiento de aguas servidas en el momento de entrada en vigencia de la norma, tienen un plazo de cinco años para dicha implementación¹.

También, existen normas que regulan las descargas de RILES a cuerpos de aguas superficiales y napas subterráneas, D.S. N°90 del año 2000 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia y D.S. N°46 del año 2002 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, respectivamente^{2,3}, las cuales se pueden observar en el apéndice 1. Dada esta situación las empresas que no cuentan con sistemas de tratamiento se enfrentan a situaciones de riesgo de pago de multas, de clausura o cierre.

Las aguas residuales industriales contienen diversos elementos contaminantes y que, por lo tanto, deben ser controlados, minimizados y/o eliminados. Algunos de estos son⁴ :

- Compuestos orgánicos biodegradables
- Residuos sólidos suspendidos y/o sedimentables
- Acidez
- Alcalinidad
- Nutrientes
- Patógenos
- Grasas y aceites
- Metales pesados
- Compuestos orgánicos persistentes
- Material coloidal
- Salinidad

1.1 Industria de Celulosa

Uno de los sectores económicos del área forestal que requiere madera como materia prima para su proceso es la industria de celulosa y papel. Chile es uno de los principales países exportadores de celulosa en el mundo logrando al año 2003 ventas de 894 millones de dólares⁵. En nuestro país, la industria de celulosa se ubica en el segundo lugar de las exportaciones industriales, luego del salmón.

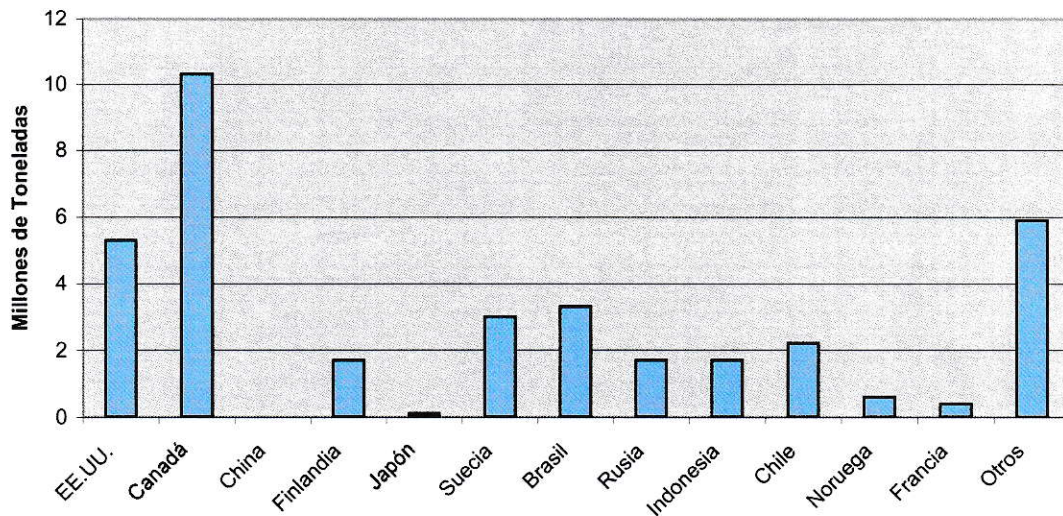


Figura 1.1 Principales exportadores de celulosa en el mundo

Fuente: Paperloop, 2002

La tendencia al alza actual de esta actividad se ha mantenido debido al nuevo aumento de las tasas de crecimiento de las principales economías del mundo.

Esto ha generado un aumento del precio desde el año pasado (2003) en un 27% respecto del año 2002, promediando un precio de US\$ 525 la tonelada, valor que según los analistas sería claramente superado durante el presente 2004⁶. La Figura 1.2 grafica la tendencia al alza de la producción de celulosa en Chile a través de los años.

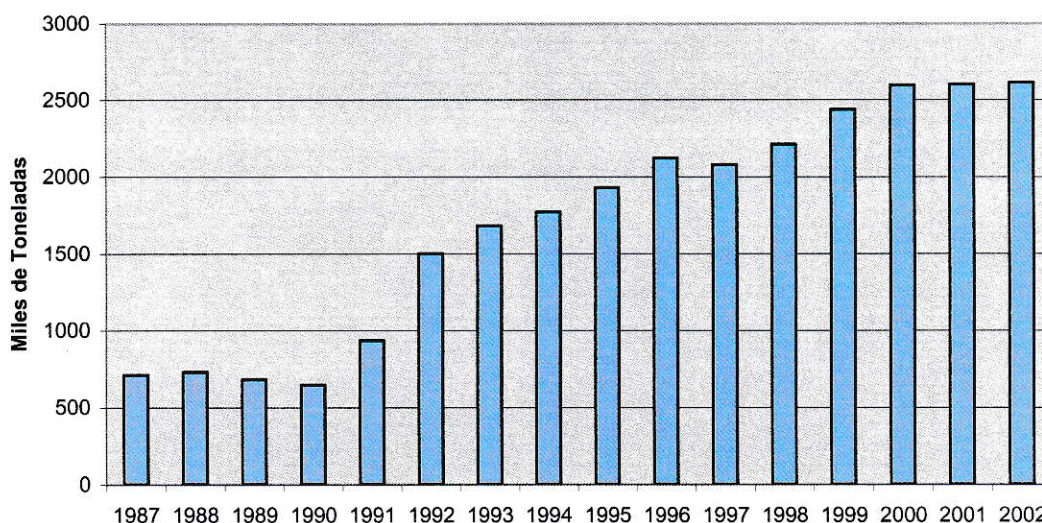
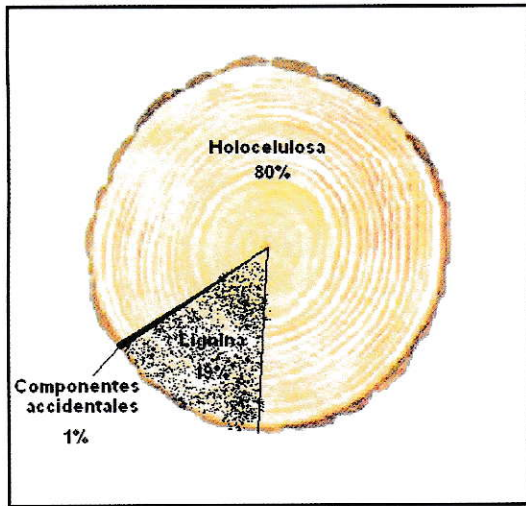


Figura 1.2 Producción física de celulosa

Fuente: "Resumen de economía chilena al 2003", SOFOFA.

Los componentes químicos principales de la madera son: los polisacáridos u holocelulosa donde el contenido de celulosa varía entre un 40 y 50 por ciento, la lignina que está compuesta principalmente por sustancias fenólicas, y componentes accidentales como resinas, grasas, proteínas, minerales, etc.



En Chile el tipo de celulosa más fabricado es el BSKP Celulosa Kraft de fibra larga Blanqueada de Pino Radiata. También se produce la celulosa UKP que corresponde a aquella de fibra larga no blanqueada de Pino Radiata, la celulosa de fibra corta blanqueada de Eucalipto BEKP y la celulosa de pulpa mecánica.

Figura 1.3 Componentes principales de la madera

Tabla 1.1 Plantas de celulosa en Chile

Planta	Ubicación	Propietario	Tipo de Celulosa	Capacidad (miles de toneladas)
Licancel	VII Reg.	Celulosa Arauco	BSKP	110
Celco	VII Reg.	Celulosa Arauco	UKP	360
Laja	VIII Reg.	Empresas CMPC	BSKP-UKP	340
Pacífico	IX Reg.	Empresas CMPC	BSKP	480
Arauco I	VIII Reg.	Celulosa Arauco	BSKP-BEKP	260
Arauco II	VIII Reg.	Celulosa Arauco	BSKP	480
Santa Fe (*)	VIII Reg.	Empresas CMPC	BEKP	340
Inforsa	VIII Reg.	Empresas CMPC	Mecánica	190
Papeles Bío Bío	VIII Reg.	Norske Skog	Mecánica	100
Cartulinas Maule	VII Reg.	Empresas CMPC	Mecánica	90
Cartulinas Valdivia	X Reg.	Empresas CMPC	Mecánica	10

Fuente: papelnet, 2004

El proceso “Kraft” o también llamado “al sulfito”, para obtener celulosa, es un proceso químico alcalino, que consta de 5 etapas: 1) preparación de la madera, 2) cocción o digestión, 3) lavado y clasificación de fibras, 4) secado y 5) línea de embalaje.

En la primera etapa la materia prima es introducida en tambores grandes rotatorios para su descortezado y astillado. Las astillas seleccionadas son introducidas a un digestor con forma de cilindro para su cocción a alta presión y temperatura. Aquí se agrega el licor blanco, que consiste en una solución de soda (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). En esta etapa se libera la fibra de celulosas contenidas en las astillas, mediante la disolución de la lignina. El licor blanco disuelve y transforma la lignina en compuestos sulfonados generándose el denominado “licor negro”. El licor negro es lavado con agua y luego tratado con óxido de calcio, regenerándose con ello el licor blanco que es reutilizado en la etapa de cocción. Del proceso de digestión se obtiene la celulosa kraft sin blanquear (pasta café), que posee todavía altos niveles de lignina. La pasta clasificada y lavada avanza hacia varias etapas de blanqueo, en las cuales se utilizan diferentes productos químicos, tales como dióxido de cloro, oxígeno, peróxido y soda cáustica. La pasta procedente de la planta de blanqueo es secada y las láminas embaladas en forma de paquetes, para luego ser enviados a los puertos de embarque⁷⁻¹⁰. La Figura 1.4 muestra un diagrama de flujo del proceso de celulosa típico existente en el mercado.

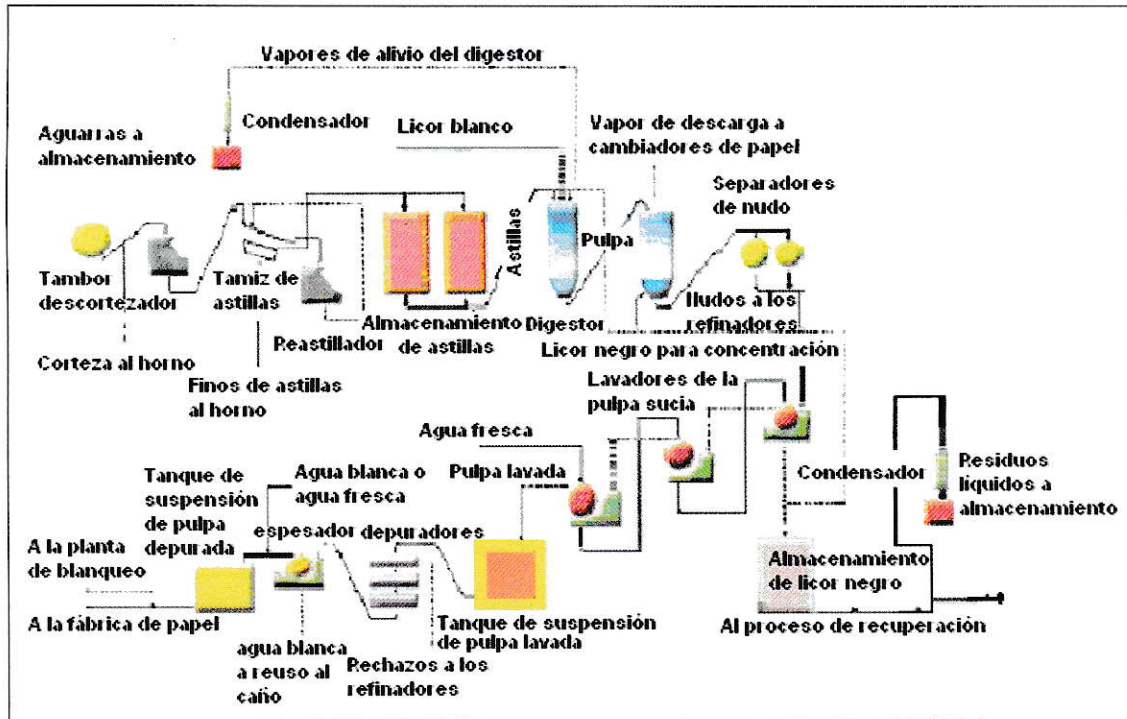


Figura 1.4 Diagrama de flujo del proceso de celulosa

Fuente: portal CNICP México, 2004

1.2 Tratamientos de residuos industriales líquidos

El tratamiento de aguas residuales industriales incluye varias etapas: tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

1.2.1 Tratamientos primarios:

El tratamiento primario conocido también como pretratamiento físico químico tiene como objetivo entre otros, la remoción de impurezas sólidas no filtrables o en suspensión, filtrables o disueltas y a los de tamaño intermedio, los coloides, mediante

clarificación¹¹. Para estudiar el proceso de clarificación es necesario conocer los conceptos de turbiedad y color. El primero es la propiedad óptica de una muestra para diseminar y absorber la luz en lugar de transmitirla en línea recta. El color del agua se debe principalmente a materia orgánica o minerales en suspensión o en estado coloidal. En general las sustancias liofílicas son responsables de la coloración del agua.

El proceso de clarificación se subdivide en coagulación, floculación y sedimentación y/o filtración. Las partículas coloidales pueden demorar hasta 755 días en sedimentar, generalmente tienen carga eléctrica y por tanto pueden ser afectados por campos eléctricos.

La coagulación, produce una desestabilización de las partículas, lo que produce una reducción en las fuerzas existentes entre los coloides. Para lograr que los coloides interactúen, es necesario reducir el potencial zeta (medida para determinar la carga del coloide) y ello sucede cuando hay una neutralización de la carga neta. La dosis y tipo de coagulante a seleccionar se puede determinar en forma óptima con la "Prueba de Jarras". Los coagulantes más utilizados son las sales de aluminio (sulfatos) y de hierro (cloruros y sulfatos).

Durante la floculación se producen fenómenos de transporte dentro del líquido de manera que las partículas hacen contacto a través de puentes químicos. Se forma un floc o aglomeración tridimensional y porosa de coágulos que al ser más grande y pesado sedimenta, con lo cual luego se puede remover por sedimentación, flotación o

filtración. Los floculantes que se utilizan pueden ser polímeros inorgánicos, naturales o sintéticos¹².

La sedimentación tiene como objetivo la separación de los sólidos en suspensión y se basa en la diferencia de densidad entre las partículas y el fluido. En una planta típica, la sedimentación se utiliza en tres fases del tratamiento: en los desarenadores, donde se elimina la materia inorgánica principalmente; en los clarificadores o sedimentadores primarios, que preceden al reactor biológico, y en el cual sólidos orgánicos y otros se separan; en los sedimentadores secundarios, que siguen al reactor biológico, donde se separan lodos provenientes del efluente tratado.

La filtración consiste en que las partículas suspendidas en el fluido, son retenidas en un medio poroso, dejando pasar éste último, un fluido sin partículas sólidas. Existen diversos equipos de filtración según las características de la suspensión, de los volúmenes a manejar y de la naturaleza y tamaño de las partículas¹³.

1.2.2 Tratamientos secundarios

Esta etapa en los tratamientos de RILES convencionales se denomina también proceso biológico dado que utilizan diversos microorganismos, especialmente bacterias, para oxidar la materia orgánica disuelta, coagular y remover los sólidos orgánicos coloidales. Los factores principales tomados en cuenta y que determinan la eficiencia de este proceso son la eliminación de demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), medida cuantitativa expresada en miligramos de oxígeno disuelto por cada litro

de agua que determina, en un periodo de 5 días, la rapidez con que la materia orgánica consume oxígeno por la descomposición bacteriana, medida normalmente a 20°C.

Dependiendo de si se utiliza inyección de oxígeno o no, existe el proceso biológico aerobio y anaerobio.

El proceso aerobio se da en estanques donde se mantiene una concentración adecuada de oxígeno, ello se consigue con la ayuda de sistemas mecánicos de agitación o de inyección de oxígeno o aire. En este caso es muy importante una elección adecuada del aireador dado que la potencia debe ser la necesaria para suplir los requerimientos de oxígeno y además debe proveer una mezcla adecuada para mantener los sólidos en suspensión. Los sólidos formados como producto de la oxidación son eliminados por sedimentación. Existen dos procesos dentro de lagunas aireadas: las de mezcla completa y las aireadas facultativas. Se diferencian principalmente en que en la primera se mantienen todos los sólidos en suspensión constantemente, tiene un tiempo de retención menor a 5 días y la potencia a aplicar es mayor. En el segundo existen zonas de menor turbulencia, por lo cual una porción de los sólidos sedimenta, es decir, no hay aireación completa. El tiempo de retención es de entre 5 y 12 días, es más barato dado que la potencia necesaria a aplicar es menor en comparación con el primer proceso. Existen además otros sistemas de tratamiento biológicos secundarios aptos para disminuir la materia orgánica biodegradable. Entre ellos podemos señalar: reactores de lodo activado, filtros de goteo y reactores biológicos rotatorios.

El proceso anaerobio se da en lagunas facultativas anaeróbicas, las cuales no utilizan abastecimiento externo de oxígeno. El oxígeno que se obtiene proviene de la superficie de aireación y del liberado por algas en el proceso fotosintético, éste oxígeno es utilizado por bacterias aeróbicas en la descomposición de la materia orgánica. Estas lagunas están divididas en regiones: la región inferior es anaerobia, región intermedia donde la descomposición se lleva a cabo por bacterias facultativas, y una zona superior donde hay descomposición aerobia. Este tipo de lagunas requiere de 1 a 2,5 m de profundidad y una amplia superficie, el tiempo de retención generalmente es de 1 a 2 meses. Los sedimentos o lodos presentan fermentación anaeróbica. La ventaja de este tipo de lagunas es su bajo costo de operación¹⁴.

1.2.3 Tratamientos terciarios

El tratamiento terciario o químico es utilizado para mejorar la calidad del efluente eliminando los contaminantes recalcitrantes o no degradables por el tratamiento biológico. Este proceso se emplea en general para residuos líquidos provenientes de las industrias y los elementos contaminantes principales que son tratados, minimizados y/o eliminados en esta etapa son los metales pesados tóxicos, compuestos orgánicos persistentes o no biodegradables, nutrientes como fósforo y nitrógeno, microorganismos patógenos, detergentes, entre otros. El abatimiento de estos contaminantes se logra por medio de diversos procesos físico químicos como: flotación, adsorción, filtración a través de membranas, neutralización, intercambio iónico, osmosis inversa, nitrificación – desnitrificación, oxidación, reducción, desinfección, etc¹⁵. Algunos de estos tratamientos son bastante sencillos y económicos. Sin embargo, otros son sofisticados, complejos y muy caros.

Las tecnologías alternativas existentes actualmente para la remoción de compuestos orgánicos persistentes se encuentran en etapa de investigación y perfeccionamiento. Algunas de ellas son tratamiento por adsorción, osmosis inversa, filtración a través de membranas, radiación UV, oxidación con peróxido de hidrógeno, ozono, oxidación en agua sub y supercrítica, electroquímica, etc.

1.3 Tecnologías avanzadas de oxidación

En países desarrollados se han implementado tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) que pueden reemplazar o complementar la oxidación biológica, además éstas pueden ser utilizadas como tratamiento terciario para abatir compuestos orgánicos persistentes o no-biodegradables, generalmente en pequeña o mediana escala. Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de contaminantes contenidos en efluentes acuosos, aire y suelo¹⁶. Se definen las TAOs como tecnologías que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical libre hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, eléctricos o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica¹⁷.

Algunas ventajas de las TAOs son las siguientes: i) transforman químicamente al contaminante. ii) generalmente se consigue la destrucción completa del contaminante, transformando la materia orgánica en sustancias inocuas como agua y anhídrido carbónico. iii) es un proceso eficiente y rápido por lo que se requieren instalaciones más pequeñas iv) no generan lodos v) son útiles en el tratamiento de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento vi) tratan

contaminantes en muy baja concentración (ppb) vii) si se forman subproductos en la reacción son muy bajos en concentración viii) sirven para desinfección ix) permiten transformar contaminantes refractarios en productos biodegradables de manera que podría ser utilizada como pretratamiento antes de un tratamiento biológico, entre otros¹⁶.

La Tabla 1.2 muestra que el agente oxidante con mayor potencial de oxidación es el radical hidroxilo (HO•) después del fluor y es por ello que resulta interesante su generación para su uso en oxidación avanzada.

Tabla 1.2 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Especie	Potencial de oxidación [eV]
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxígeno	1,23
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fuente: CRC Handbook, 1985

El radical hidroxilo es muy inestable y reactivo por lo cual debe ser generado de manera continua "in situ", por medio de procesos fotoquímicos o no fotoquímicos, algunos de estos procesos se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs)

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío	Ozonización en medio alcalino
UV/peróxido de hidrógeno	Ozonización con peróxido de hidrógeno
UV/ozono	Procesos de Fenton
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Oxidación electroquímica
Foto Fenton	Radiólisis con haces de electrones
Fotocatálisis heterogénea	Peróxido de hidrógeno
	Plasma no térmico
	Descarga electrohidráulica-Ultrasonido
	Oxidación en agua sub/ y supercrítica

Fuente: Miguel A. Blesa, 2001. "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea",

1.4 Ozono agente oxidante

El ozono (O₃) es un elemento oxidante muy poderoso, capaz de descomponer compuestos orgánicos no degradables por los tratamientos convencionales. Por esto resulta muy útil para el abatimiento de diversos contaminantes.

El ozono es actualmente aplicado y comercializado ampliamente como desinfectante de agua potable y agua de piscinas en reemplazo del cloro¹⁸. Ha sido aplicado como agente oxidante para el tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. Se ha estudiado su acción en el abatimiento de pesticidas como simazina y atrazina¹⁹, de precursores de THM en aguas del sur de los Estados Unidos²⁰, remoción de demanda química de oxígeno, color y compuestos de contraste en rayos X como lo es la iopromida²¹, fenol²², microorganismos recalcitrantes²³, tinturas, orgánicos halogenados y surfactantes no iónicos contenidos en aguas residuales provenientes de industrias de textiles²⁴. También ha sido utilizado para decoloración de caolín gris y pulpa de celulosa²⁵, entre otros.

Las ventajas que tiene es que es un oxidante muy fuerte, bactericida eficiente, los productos finales son el oxígeno y el agua, no es tan tóxico como el cloro o ácido crómico, no produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, produce aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos lo cual lo hace útil para pretratamiento de procesos biológicos, oxida complejos o cromóforos que otorgan color al agua, actúa como coagulante de manera que acelera los procesos de filtrado en tratamientos de aguas²⁶, no da olores ni gustos residuales y es muy versátil para tecnologías combinadas²⁵.

Por lo tanto la degradación de contaminantes por parte del ozono puede ocurrir en forma directa (por oxidación directa) y/o en forma indirecta a través de la formación del radical hidroxilo por medio de la vía radicalaria. En la Tabla 1.4 se muestra una comparación de constantes de velocidades del radical HO• y el O₃ para diversas reacciones de oxidación:

Tabla 1.4 Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

Compuesto	HO•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ - 10 ³
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Fuente: The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario, 1996

1.5 Oxidación avanzada catalítica

Una forma recientemente estudiada para mejorar las tecnologías de oxidación avanzada es la utilización de catalizadores sólidos de metales nobles, óxidos metálicos y complejos metálicos y/o sales metálicas.

Un catalizador ideal para tecnologías de oxidación avanzada en medio acuoso debe presentar elevadas velocidades de oxidación, no ser selectivo para favorecer la mineralización total, mantener su actividad catalítica durante tiempos prolongados, no reaccionar químicamente con el contaminante, ser física y químicamente estable en disoluciones ácidas y ser resistente mecánicamente, a la compresión y abrasión .

Los catalizadores, de los primeros dos grupos mencionados, pueden ser adsorbidos física o químicamente sobre distintos materiales como resinas de

intercambio iónico, zeolitas, sílica, polipéptidos, alúmina, polielectrolitos, dióxido de titanio, dióxido de cerio, dióxido de zirconio, entre otros tipos de soporte²⁷.

La sílica y alúmina son soportes muy atractivos para oxidaciones catalíticas, éstas son completamente inertes, incluso bajo condiciones extremas de oxidación. Se han desarrollado catalizadores organometálicos de Fe y Mn adsorbidos sobre sílica gel y alúmina catalizando la oxidación de ciclohexanol y borohidrato de sodio con eficiencias de 95%²⁸. Kulkarni y Dixit, utilizaron catalizador de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para oxidar fenol²⁹.

Los estudios de oxidación avanzada catalítica son recientes y no existe mucha información al respecto. Sin embargo, los estudios existentes confirman la eficiencia de esta tecnología para el abatimiento de contaminantes de aguas residuales.

1.6 Planteamiento del problema

Dentro de los efluentes provenientes del proceso de la celulosa aparecen algunos contaminantes recalcitrantes que no son tratables por métodos biológicos convencionales.

En la planta térmica de la compañía "Celulosa Arauco Constitución", en adelante CELCO, existen evaporadores donde se procesa el licor negro débil (17% sólidos) proveniente del digestor. Éste licor contiene principalmente materia orgánica

disuelta (lignina) y sales de sodio provenientes del licor blanco. El licor negro es evaporado con el fin de concentrarlo hasta 70% sólidos. Éste es luego tratado para producir el licor blanco. Algunos de los compuestos arrastrados por los vapores del sistema son diversos derivados del fenol provenientes de la degradación de la lignina. Los fenoles y los polifenoles provienen de la degradación de la lignina, molécula que se observa en la Figura 1.5³⁰ éstos son luego depositados en estanques facultativos donde son almacenados antes de verter al mar. Algunos compuestos residuales sedimentan, otros son evaporados y/o degradados por la radiación UV³¹.

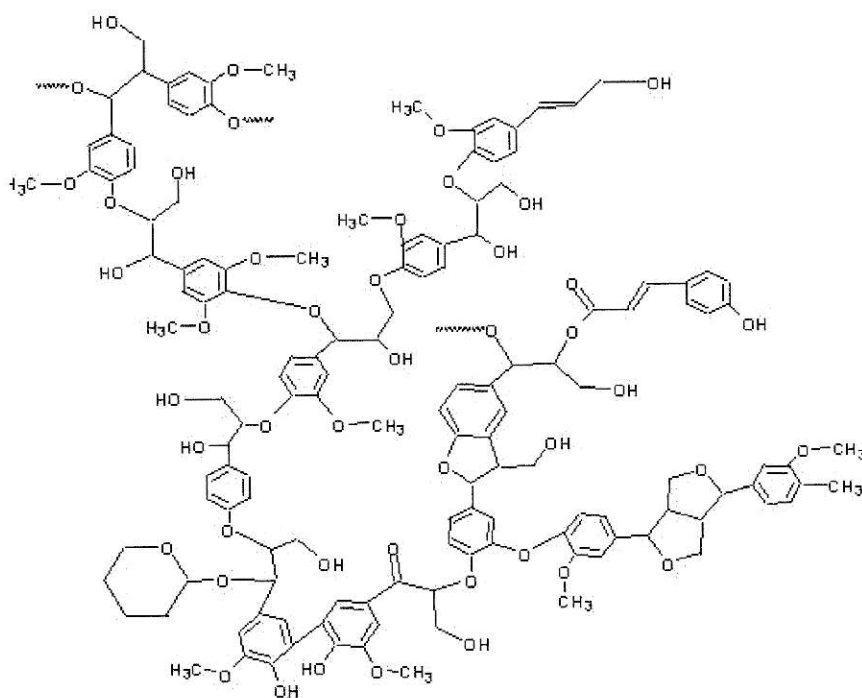


Figura 1.5 Estructura general de la lignina

Fuente: The American Chemical Society, 2000.

Dado que el fenol es un compuesto muy tóxico que provoca irritación a los ojos, piel, tracto respiratorio, genera afecciones al sistema nervioso central, el corazón y el riñón, dando lugar a convulsiones, produce alteraciones cardíacas, fallo respiratorio, colapso, coma e incluso la muerte³², se encuentra normado para descarga a aguas marinas por el D.S. 90/00. La concentración máxima permitida es de 0,5 mg/L.

Debido a que los efluentes provenientes específicamente del condensado de la planta térmica de celulosa, contienen éste tipo de contaminantes, se hace indispensable la implementación de algún sistema de tratamiento capaz de degradar estos compuestos para el cumplimiento de la norma y más aún para evitar la contaminación del mar en este caso.

La tecnología de oxidación avanzada catalítica ha presentado resultados buenos en el abatimiento de contaminantes persistentes y por esto resulta interesante estudiar su aplicación en la remoción de fenoles desde los residuos industriales líquidos provenientes de CELCO

2 OBJETIVOS

Objetivo General

- Determinar la eficiencia de remoción de contaminantes contenidos en un residuo industrial líquido, provenientes de la compañía CELCO, mediante la aplicación de una tecnología de oxidación avanzada catalítica (OAC) que utiliza ozono como agente oxidante.

Objetivos Específicos

- Diseñar e implementar un sistema de oxidación avanzada catalítica que utilice ozono como agente oxidante a escala de banco en laboratorio
- Sintetizar, preparar y seleccionar el catalizador a utilizar en el tratamiento de OAC
- Optimizar la influencia sobre el tratamiento de degradación de compuestos fenólicos mediante OAC de las siguientes variables operacionales: temperatura, pH, tiempo de residencia y consumo de ozono.
- Estudiar la remoción de fenoles derivados de la degradación de la lignina utilizando OAC
- Desarrollar y comparar pruebas de tratamiento de OAC con una solución sintética de fenol y con un efluente proveniente del condensado de la planta térmica de CELCO.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos fue necesario implementar un plan de trabajo que contempló desde el diseño e implementación del sistema de OAC hasta el tipo de análisis propuestos para caracterizar los efluentes. En la Figura 3.1 se esquematiza de modo general el plan de trabajo que se llevó a cabo.

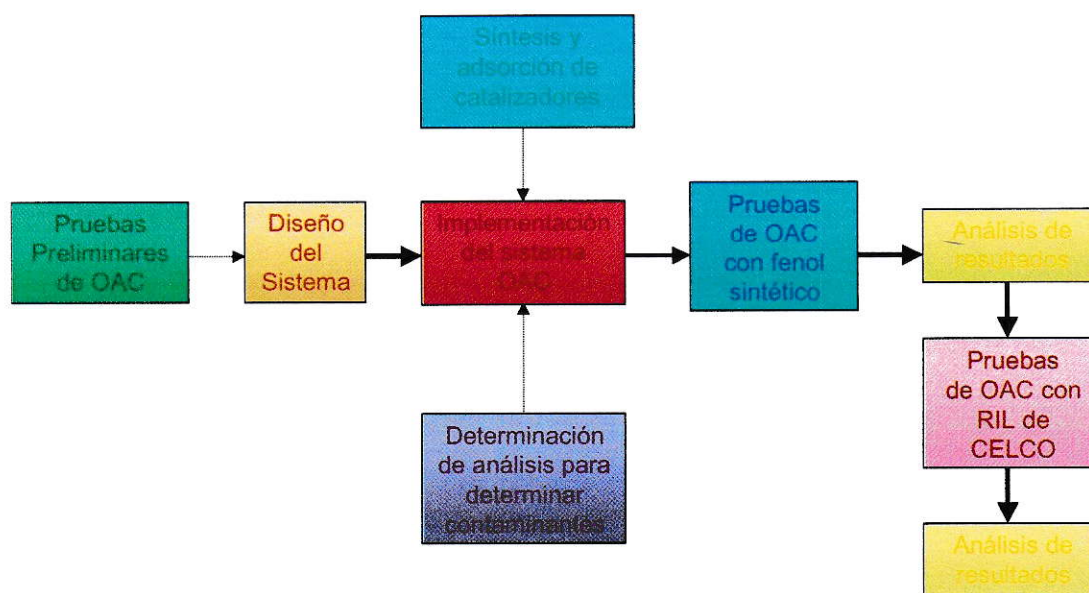


Figura 3.1 Plan de trabajo

Las flechas punteadas indican procedimientos adicionales indispensables para llevar a cabo el trabajo principal propuesto.

3.1 Síntesis y adsorción de catalizadores sobre alúmina

Se adsorbieron tres catalizadores distintos, la ftalocianina de hierro (II), el sulfato de hierro (II) y el nitrato de hierro (III), sobre esferas de alúmina comercial (Al_2O_3), procedentes de PETROGAS USA.

El primer catalizador (ftalocianina de hierro (II)) se sintetizó en los laboratorios de Fundación Chile, en el área de “Tecnologías Ambientales”. El producto se lavó y purificó obteniéndose un sólido de color verde petróleo oscuro. Caracterizado por análisis elemental e FTIR. Los otros dos catalizadores fueron comprados como tales en Winkler Ltda..

Se prepararon 500 mL de soluciones de cada uno de los catalizadores al 1%, los que luego fueron adsorbidos sobre la alúmina mediante su adición a rotavapor con vacío a 50°C por 3 horas. Los catalizadores de sulfato de hierro (II) y nitrato de hierro (III) adsorbidos sobre la alúmina se calcinaron posteriormente en mufla a 400°C por 3 horas. Finalmente, se lavaron con agua destilada para eliminar residuos de la superficie.

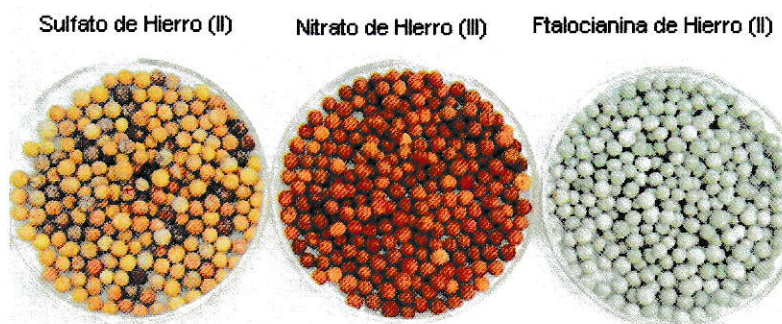


Figura 3.2 Catalizadores adsorbidos sobre alúmina

3.2 Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares se realizaron en un sistema batch a escala de laboratorio que se muestra en la Figura 3.3 instalado en la Universidad de Talca, Facultad de Química, Laboratorio del Dr. Jorge Villaseñor.

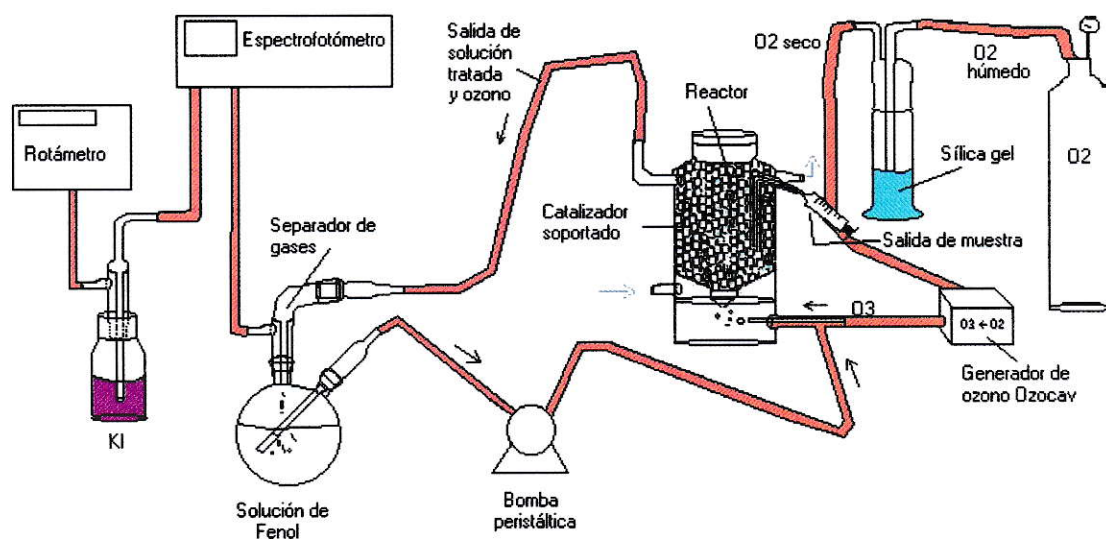


Figura 3.3 Sistema OAC escala laboratorio

El reactor utilizado fue una columna de doble camisa y lecho fijo con capacidad para aproximadamente 100 mL de solución (460 mL de volumen vacío). La columna tenía entradas y salidas para agua temperada y solución contaminada, una salida para tomar muestra y una entrada de gas mediante burbujeador.

El ozono se generó a partir de oxígeno seco en un ozonizador de marca OZOCAV modelo ZT-21. La conversión de oxígeno a ozono se realizó mediante descarga eléctrica siendo regulada la cantidad de ozono producida mediante un transformador que permitía controlar el potencial eléctrico suministrado.

Para realizar las pruebas se utilizaron soluciones de fenol sintéticas de diversas concentraciones a pH del agua destilada (aproximadamente 5).

El procedimiento consistió en:

- cargar el reactor con la solución de fenol e iniciar la agitación de la disolución
- poner en marcha el ozonizador
- fijar el caudal y concentración de ozono con rotámetro y espectrofotómetro
- desviar la corriente de oxígeno-ozono hacia la entrada del reactor
- hacer pasar la solución a través del sistema, la cual sería recirculada en forma continua a un flujo aproximado de 55 mL/min
- iniciar el tiempo de reacción
- tomar muestras en intervalos de tiempo predeterminados (0-10-20-40-60 min)
- el ozono en el gas a la salida del sistema debe ser reducido por una solución de yoduro de potasio, para evitar su salida al ambiente del laboratorio
- análisis de fenol y subproductos en equipo cromatógrafo de líquidos de alta resolución

Se estudió la acción catalítica de cada uno de los catalizadores en la destrucción de fenol contenido en soluciones acuosas. También se estudió el efecto del tiempo de residencia de la solución en el reactor.

3.3 Determinación de análisis para cuantificar contaminantes

3.3.1 Análisis de fenol

Se diseñó un protocolo de trabajo (ver Figura 3.4) para el procedimiento de toma, preservación y análisis de muestra establecido esencialmente en la NCh 2313/19 Of.1, basada en la metodología de determinación de índice de fenol del “Standard Method” de la “American Water Works Association” detallado en el Anexo 2. El diseño de un protocolo de trabajo tuvo como objetivo la utilización de técnicas analíticas validadas con el fin de generar resultados confiables y de acuerdo a la norma vigente. El cumplimiento riguroso del protocolo permitiría minimizar errores en el análisis cuantitativo, tanto errores sistemáticos como aleatorios, debido a una manipulación incorrecta. También permitiría obtener resultados repetitivos y reproducibles.

Cada vez que se analizaba un conjunto de muestras se leía previamente una muestra patrón y una muestra inicial de la cual se determinaba la remoción de fenol.

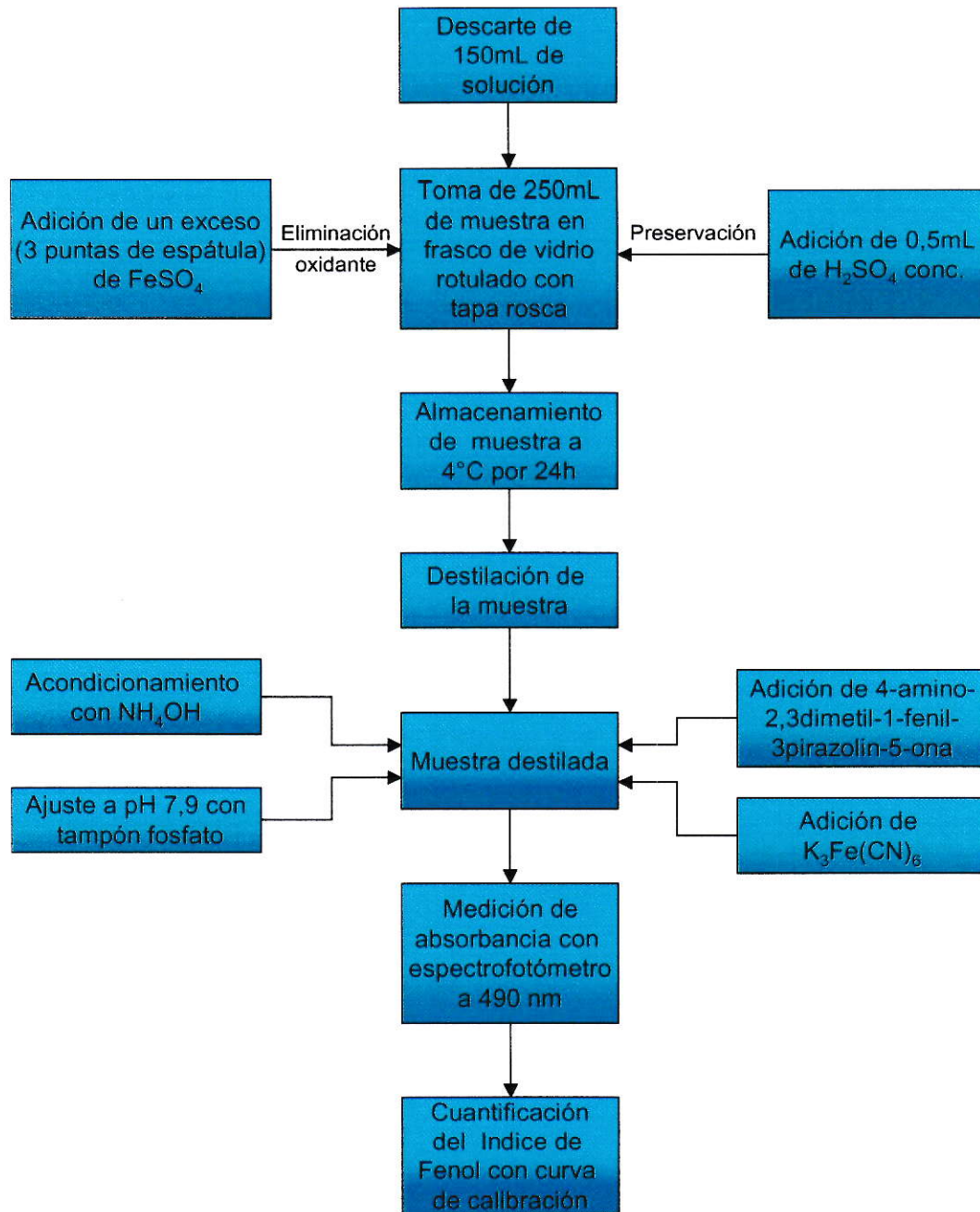


Figura 3.4 Protocolo de toma, preservación y análisis de muestra



Figura 3.5 Toma de muestra

3.3.2 Análisis físico químico de efluentes

Las caracterizaciones de los efluentes iniciales y tratados fueron estudiados, considerando los parámetros de pH, temperatura, tiempo de residencia y consumo de ozono. Se midió pH, temperatura y potencial redox directamente sobre la muestra, según NCh 2313/1 Of.95, con un equipo HANNA HI – 8417. También se determinó color y turbidez los cuales se midieron a 420 nm utilizando los métodos: “AHA Platinum Cobalt Color” con un rango de 0-500 unidades Pt/Co y “Absorción” con un rango de 0-

800 ftu respectivamente en un ORBECO – HELLIGE 975MP, además se midieron los siguientes parámetros químicos: demanda química de oxígeno (DQO) determinada según la NCh 2313/24 que toma como base la metodología “Closed Reflex, Titrimetic” descrita en el “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”; y sólidos suspendidos totales (SST), según NCh 2313/3 Of.93.

Los análisis fueron realizados en el laboratorio del programa de tecnologías ambientales de “Fundación Chile”.




<p>Hanna HI- 8417</p>	<p>Medición de pH y potencial redox</p>	
<p>Orbeco- Hellige 975 MP</p>	<p>Medición de color, turbidez y fenol</p>	
<p>Thermoreactor Velp Scientifica ECO 16</p>	<p>Medición de DQO</p>	

Figura 3.6 Equipos utilizados para análisis físico químico de efluentes

3.4 Implementación del sistema de OAC

En "Fundación Chile" se diseñó y luego implementó un sistema de oxidación avanzada catalítica a escala banco de flujo continuo. El reactor de vidrio, diseñado, consistió en una columna de lecho fijo de doble camisa con capacidad de 500 mL de solución (2,3 L de volumen total) con una entrada inferior para la solución a tratar, una entrada lateral con burbujeador para el ozono y cinco salidas laterales sucesivas para sacar muestras. El balón receptor de la muestra estaba provisto de un separador de gases conectado en serie a la salida de la columna. El ozono era generado a partir de oxígeno puro y seco en un equipo de descarga por módulos dieléctricos marca OZOCAV ZX-02. El flujo de ozono era medido en la entrada y salida del sistema por flujómetros marca COLE- PARMER 32457-40 y reducido con una solución de KI. El procedimiento de muestreo consistió en pasar la solución contaminada a tratar con un determinado flujo hacia la columna a través de una bomba peristáltica VERA 72-315 al mismo tiempo en que se abría el paso de un determinado caudal de ozono. La solución contaminada junto con el ozono subían por la columna y luego, según el tiempo de residencia preestablecido en el reactor, la muestra era recibida para su posterior análisis.

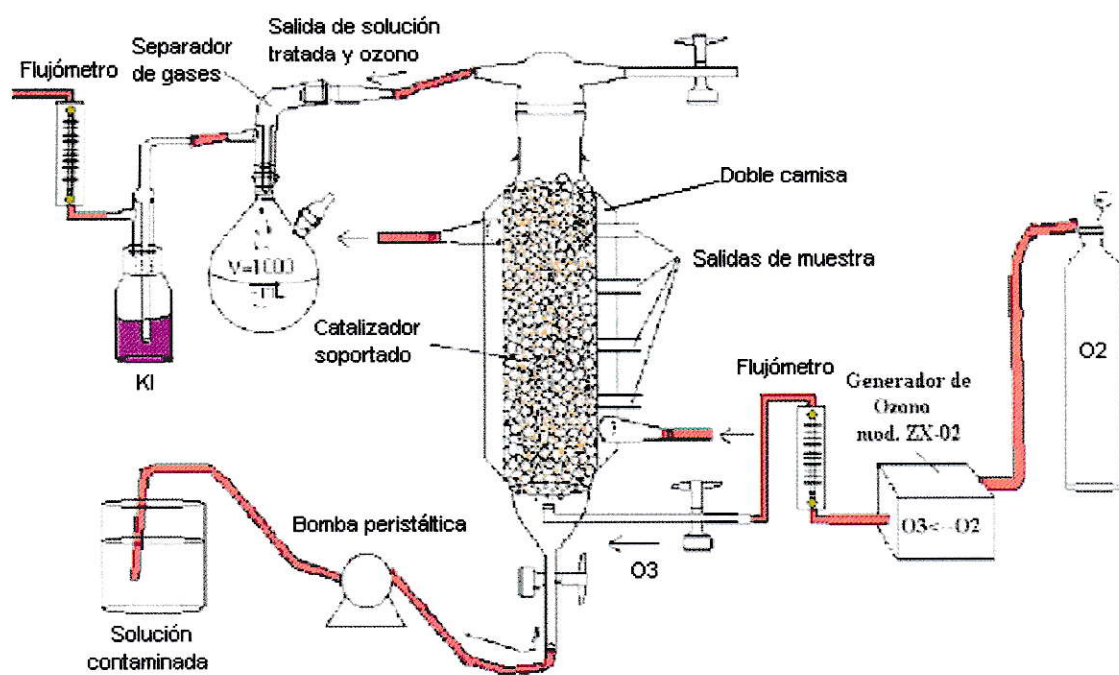


Figura 3.7 Sistema OAC escala banco



Figura 3.8 Generador de ozono

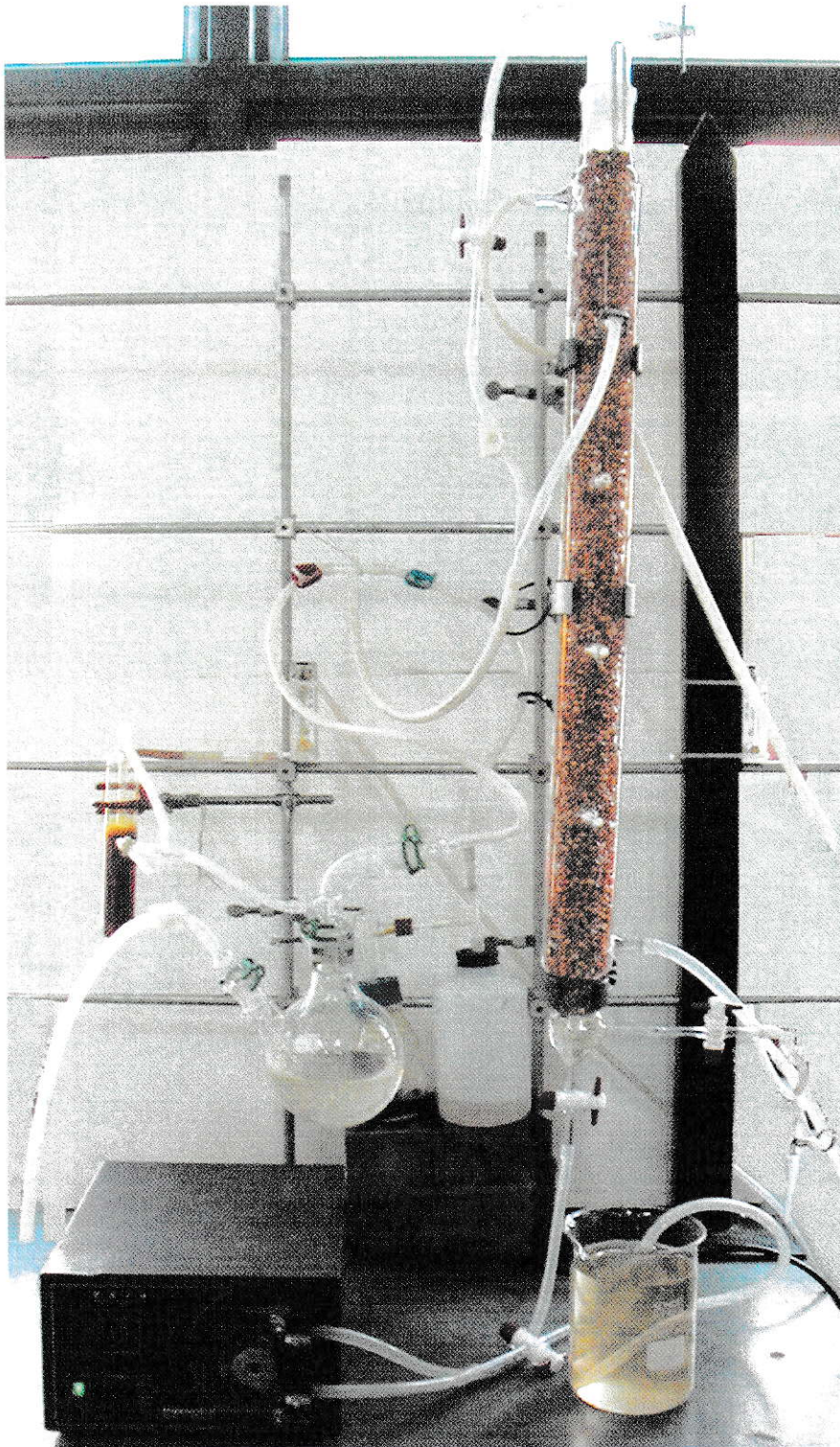


Figura 3.9 Sistema OAC escala banco

3.5 Pruebas de OAC con fenol sintético

Con los estudios preliminares realizados en la Universidad de Talca, se pudo observar la eficiencia de los tres catalizadores adsorbidos sobre alúmina. Se llevó a cabo la selección del catalizador más efectivo. Éste, se preparó con diferentes composiciones sobre la alúmina con el fin de determinar la concentración óptima de adsorción. Se estudió la destrucción de fenol con las diferentes concentraciones del catalizador, considerando parámetros como temperatura, pH, tiempo de residencia y consumo de ozono.

Para determinar las variables óptimas de operación para la remoción de fenol se consideraron parámetros como pH, temperatura, caudal de solución de fenol y consumo de ozono. Con los parámetros óptimos operacionales obtenidos, se estudió el efecto del tiempo sobre la destrucción de fenol con aquel catalizador de mayor eficiencia identificado.

3.6 Pruebas de OAC con efluente proveniente de CELCO

Se realizaron estudios de variables de remoción de fenol, DQO, turbidez y color de efluente condensado proveniente de la planta térmica de CELCO, considerando parámetros tales como pH, tiempo de residencia y cantidad de ozono.

Con los parámetros óptimos de operación obtenidos en el estudio se realizó un estudio del efecto del tiempo sobre la destrucción de fenol. Finalmente, se verificó la eficiencia del catalizador con el efluente estudiado.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN *




Los resultados obtenidos en el presente estudio se muestran a continuación según el orden dentro del programa de trabajo en que fueron obtenidos.

4.1 Síntesis y adsorción de catalizadores sobre alúmina

Tres catalizadores fueron sintetizados y posteriormente adsorbidos sobre esferas de alúmina. Cuando el sulfato de hierro (II) y el nitrato de hierro (III) son adsorbidos sobre la alúmina son transformados a óxido ferroso y óxido férrico, respectivamente, liberando SO_2 y NO_x (tales como NO , NO_2 , N_2O_5 , N_2O_3 , etc.).

* Las condiciones experimentales de trabajo para los resultados expuestos en el presente capítulo se encuentran en el Apéndice 3.

Tabla 4.1 Catalizadores sintetizados y adsorbidos sobre alúmina

Nombre Catalizador	Catalizador soportado	Abreviación*
Ftalocianina de Hierro (II)		PcFe
Sulfato de Hierro (II)		FeO
Nitrato de Hierro (III)		Fe ₂ O ₃

* Los catalizadores una vez soportados sobre la alúmina quedan como ftalocianina de hierro (II), óxido de hierro (II) y óxido de hierro (III), PcFe, FeO y Fe₂O₃, respectivamente.

4.2 Pruebas preliminares

Se evaluó el efecto de utilizar diferentes caudales de solución, se probó la eficiencia de cada uno de los catalizadores y además se determinaron los subproductos formados en la degradación del fenol.

En la Figura 4.1 se muestra a modo de ejemplo la remoción de fenol sintético utilizando el catalizador de sulfato ferroso adsorbido sobre alúmina.

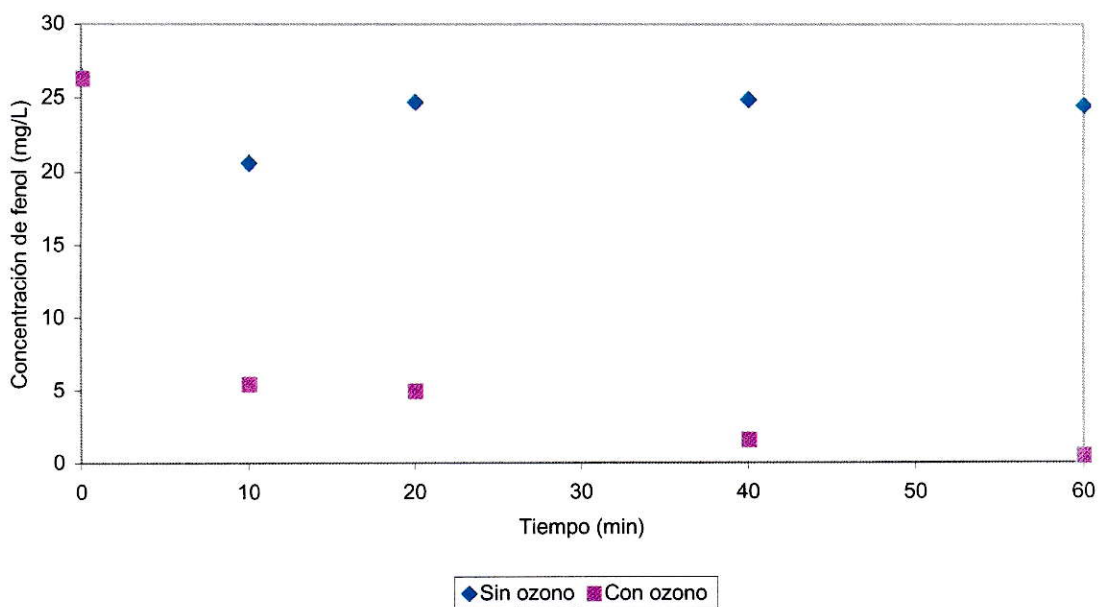


Figura 4.1 Remoción de fenol utilizando óxido ferroso como catalizador

Los tres catalizadores utilizados resultaron ser efectivos degradando al fenol en presencia de ozono (ver Figura 4.1), obteniéndose remociones de fenol sobre un 80% luego de 60 minutos. Con esto se demostró que el catalizador por sí mismo no ejercía efecto sobre el contaminante. La baja y posterior aumento inicial de fenol, observada para los casos en que se utilizó sólo catalizador, se explicó como un fenómeno de adsorción y desorción por parte del material de soporte.

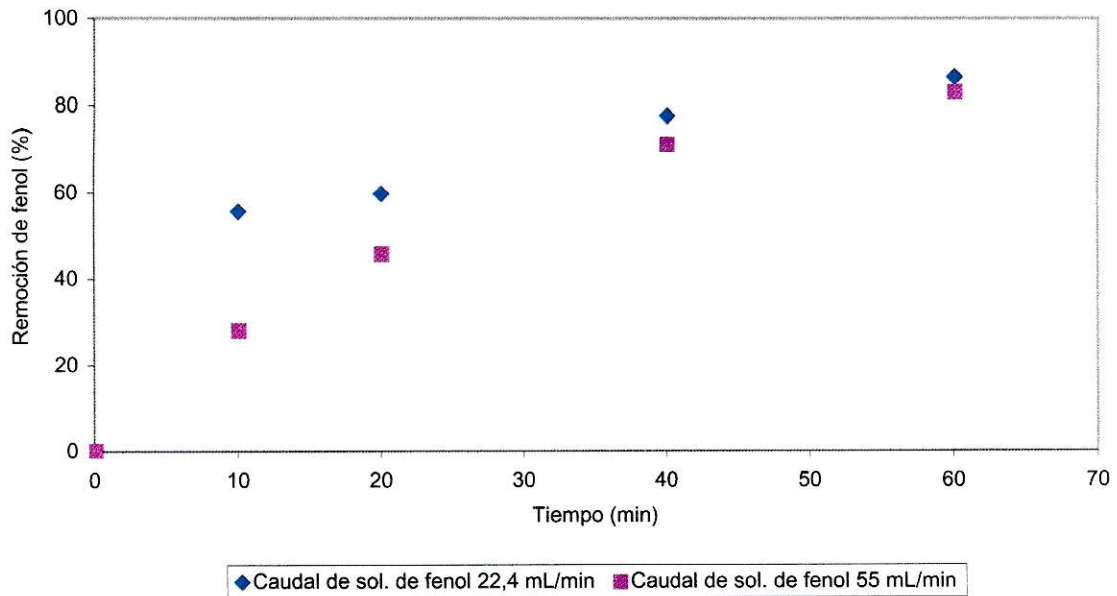


Figura 4.2 Catalizador de sulfato ferroso adsorbido y ozono con cambio de caudal de solución de fenol

Quando se utilizó un flujo menor de solución de fenol la eficiencia de remoción de éste aumentó debido al mayor tiempo de contacto entre el contaminante y el ozono. A los 10 minutos ya se había degradado más de un 55%, en comparación con un 28% de una misma solución a flujo mayor. Sin embargo, hacia el final las remociones de fenol llegaron a un máximo que superó el 80%.

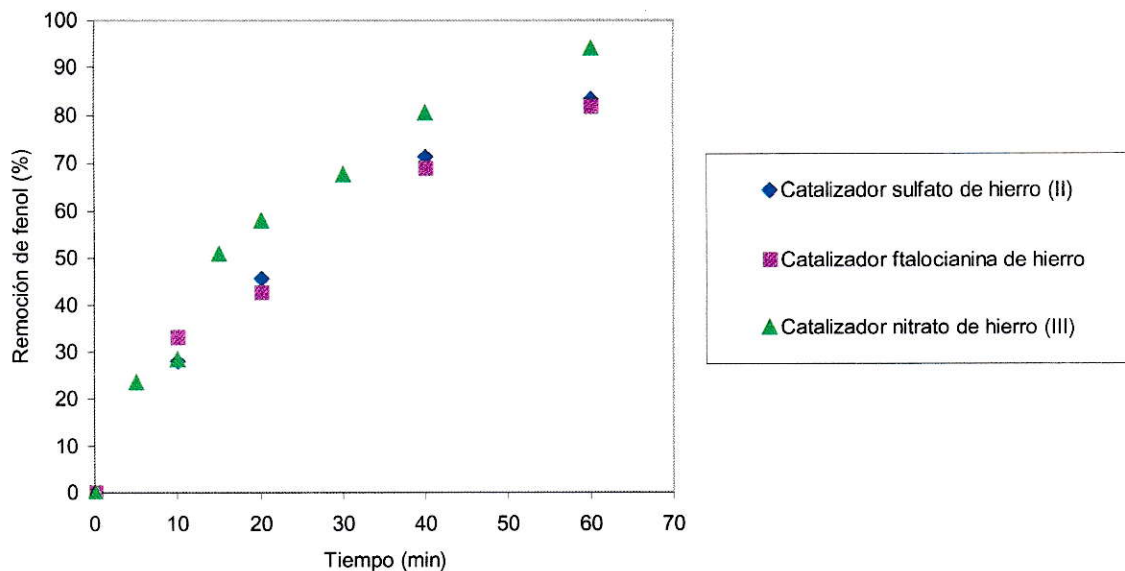


Figura 4.3 Comparación de eficiencias de catalizadores

Comparando la eficiencia en la descomposición de fenol de los catalizadores adsorbidos, se observó que el catalizador sintetizado a partir de nitrato de hierro (III) presentaba una mayor eficiencia, alcanzando en menos tiempo mayores remociones del contaminante, tal como se puede observar en la Figura 4.3. Para una solución de fenol de 60 mg/L a pH 5, en 15 minutos ya se conseguía un 50% de reducción del contaminante llegando hasta un 94% luego de 60 minutos.

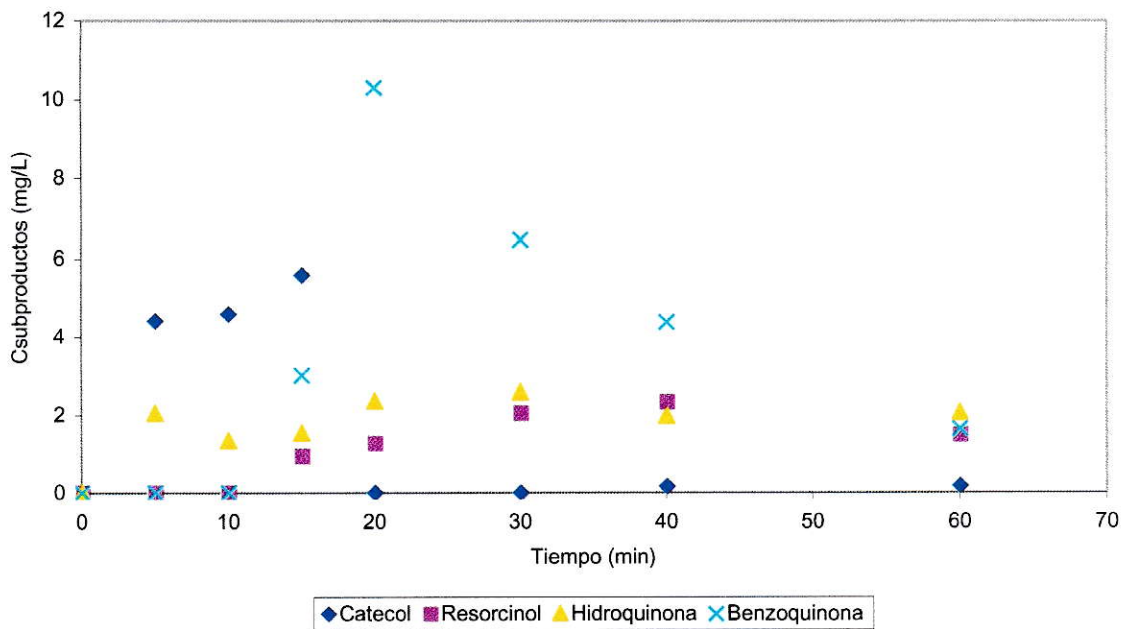


Figura 4.4 Subproductos de degradación de fenol

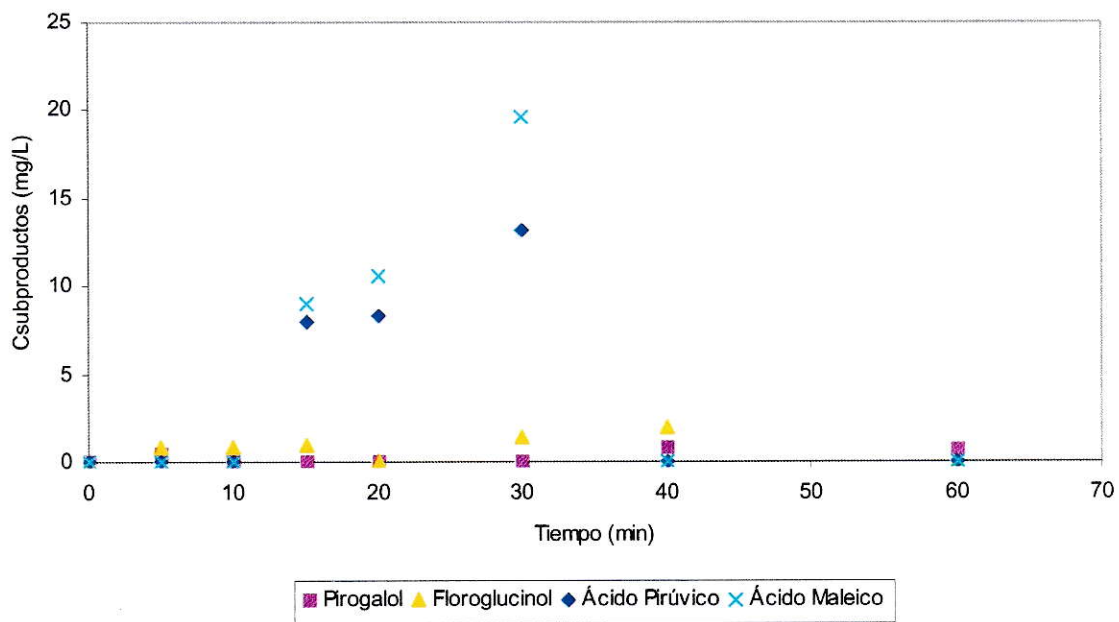


Figura 4.5 Subproductos de degradación de fenol

A medida que transcurría el tiempo, el fenol se degradaba en subproductos analizados por HPLC. Se detectaron subproductos como: catecol, resorcinol, hidroquinona, benzoquinona, floroglucinol, pirogalol, ácido maleico y ácido pirúvico.

La molécula de ozono tiene tres átomos de oxígeno unidos por enlaces covalentes O-O iguales que conforman una estructura angular, como se aprecia en la Figura 4.6.

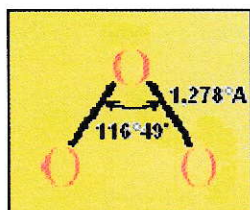


Figura 4.6 Estructura del ozono

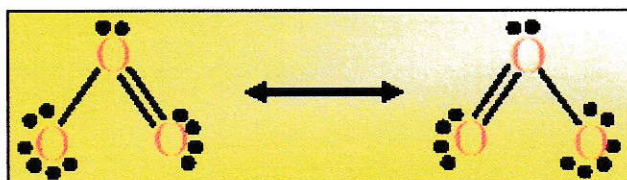
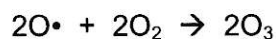
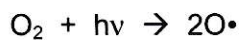


Figura 4.7 Estructura de Lewis para el ozono

Existen dos posibles estructuras de Lewis reales para el ozono y éstas se encuentran en resonancia, tal como se observa en la Figura 4.7. Las técnicas más comunes de generación de ozono son por radiación ultravioleta o por medio de la tecnología de descarga por módulos dieléctricos, ambas a partir de oxígeno. La primera consiste en la ruptura del doble enlace de la molécula de oxígeno por radiación UV entre 240 y 300 nm como lo muestran las siguientes reacciones:



La segunda técnica de generación de ozono consiste en un cilindro de contacto que contiene un número específico de electrodos de acero inoxidable. Un líquido refrigerante circula al exterior de los electrodos para reducir el calor producido por la generación de ozono. El aire u oxígeno puro atraviesa el cilindro, la alta tensión aplicada entre el acero y los tubos internos de vidrio produce una descarga silenciosa en el espacio circular muy pequeño donde la molécula de oxígeno es atacada para formar dos átomos de oxígeno los que luego reaccionan con moléculas de oxígeno para formar el ozono como muestran las reacciones a continuación:

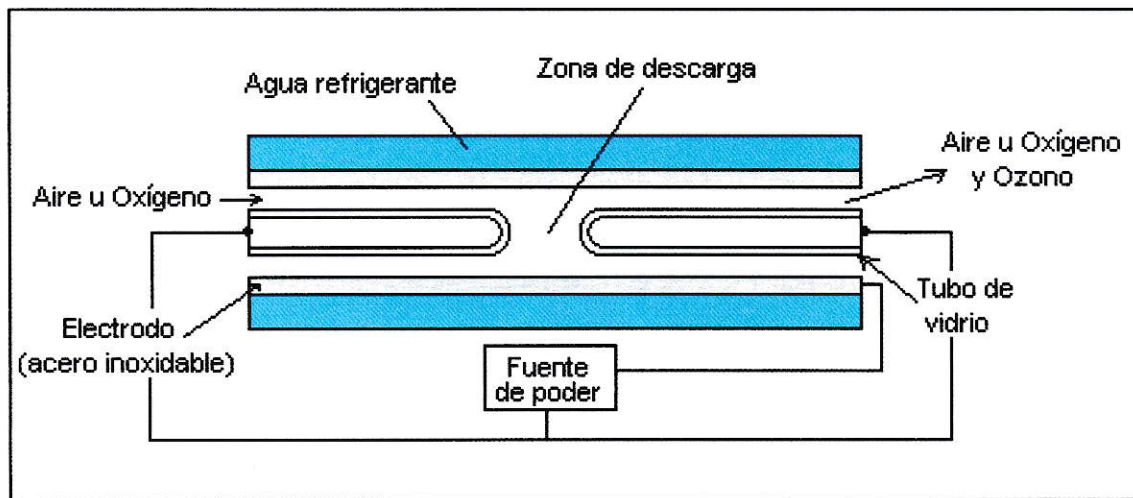
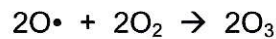
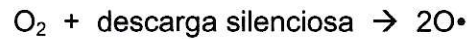


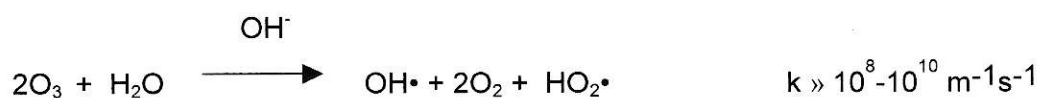
Figura 4.8 Generador de ozono por descarga de dieléctricos

Fuente: William H. Glaze, Gary R. Peyton, Simon Lin, R. Y. Huang, and Jimmie L Burlison. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. Environ. Sci. Technol. 1982, 16, 454-458. 1982

Las oxidaciones producidas por el ozono involucran generalmente cadenas radicalarias y formación de peróxidos como intermediarios³³.

Una de las vías de cadenas radicalarias ampliamente estudiada es la formación "in situ" del radical hidroxilo OH• en agua. Esta acción radicalaria es iniciada por el ion hidróxido (OH⁻) y acelerada a pH básico mayor que 8³⁴. Diversos mecanismos han sido propuestos para esta descomposición³⁴⁻³⁶.

La reacción global para esta reacción en cadena es³⁴:



El radical hidroxilo formado, debido a su gran capacidad oxidativa, es luego capaz de descomponer en forma no selectiva prácticamente toda la materia orgánica, $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que el ozono por sí mismo.

Debido a que el ozono es un compuesto altamente oxidante es capaz de reaccionar en forma directa con un sustrato a través de la formación inicial de peróxidos como intermediarios. Estas son reacciones selectivas y ocurren en forma lenta³⁷. El ozono reacciona con alquenos rompiendo el doble enlace existente mediante adición electrofílica³⁸.

La descomposición de fenol mediada por el radical libre OH• ha sido reportada y los subproductos descritos concordaron con los observados en los estudios.

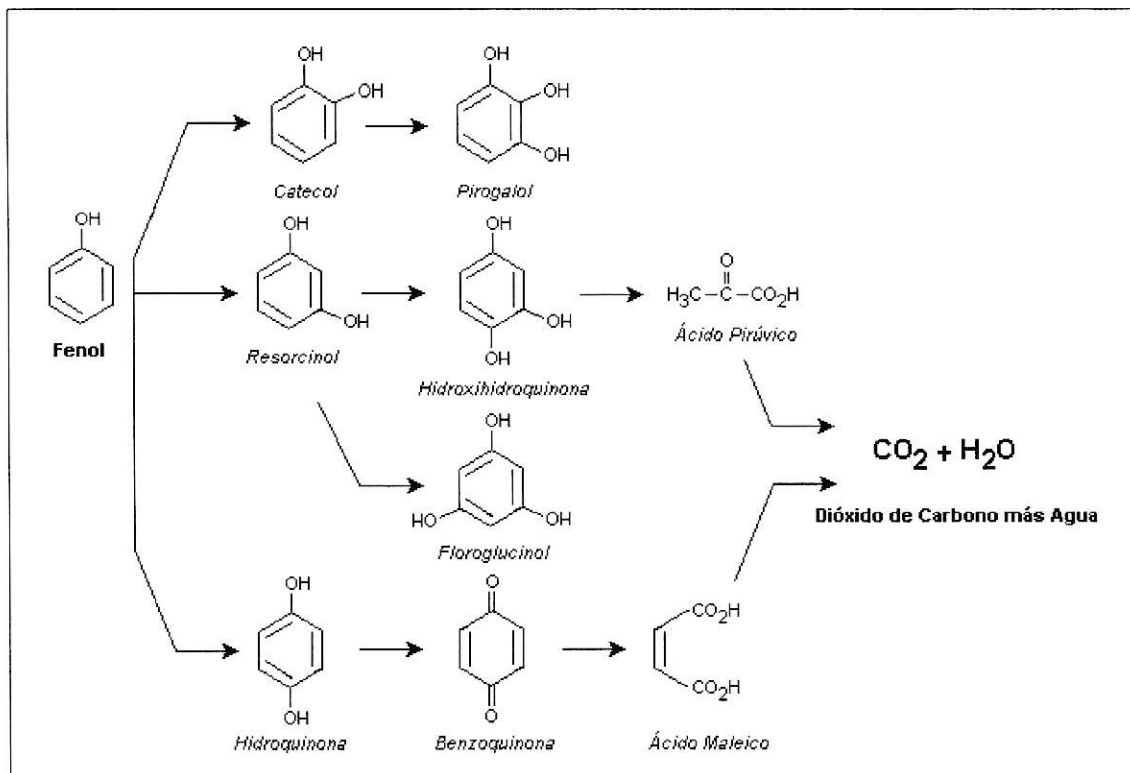


Figura 4.9 Oxidación indirecta de fenol mediada por ozono



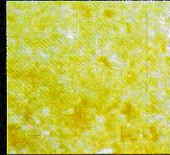



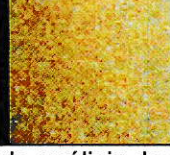

Fuente: Zombi y col, 2002. Comparison of Ozone based and other Radical Generation Methods in Phenol Decomposition. Ozone Science & Engineering, 49-54

Los primeros subproductos que se observaron en el estudio (catecol, resorcinol, benzoquinona e hidroquinona) aumentaban en un primer momento y luego disminuían debido a que se degradaban en los subproductos que venían a continuación en la cadena de degradación de fenol, tal como se muestra en la Figura 4.9. Dado esto, los últimos en aparecer (pirogalol, floroglucinol, ácido pirúvico y ácido maleico), en general, aumentaban hacia el final de la reacción. Sin embargo, a veces disminuían lo que demuestra que se degradaban en el compuesto final de la cadena, el CO_2 , produciéndose la mineralización completa del contaminante, tal como se observa en las Figuras 4.4 y 4.5.

4.3 Pruebas de OAC con fenol sintético

Una vez implementado el sistema de oxidación avanzada catalítica en “Fundación Chile”, se comenzaron las pruebas de degradación de fenol utilizando soluciones sintéticas de éste contaminante. Para ello se seleccionó el catalizador más eficiente de las pruebas preliminares adsorbiendo diferentes concentraciones de éste sobre las esferas de alúmina.

Tabla 4.2 Diferentes concentraciones de catalizador adsorbido sobre alúmina

Muestra	Imagen microscópica catalizador adsorbido	Imagen corte transversal alúmina	mg Fe/ g alúmina*	%Fe en superficie de alúmina	%Fe impregnado en alúmina	%Fe ₂ O ₃
1. Alúmina sin catalizador			0,0025	0,004	0,01	0,01
2. Alúmina con catalizador			0,8925	0,09	0,03	0,13
3. Alúmina con catalizador			1,656	0,17	0,04	0,24
4. Alúmina con catalizador			3,449	0,41	0,05	0,59

*Resultados de análisis de absorción atómica entregados por Enami y U de Talca



Figura 4.10 Imagen microscópica de corte transversal de alumina soportada

Debido a la porosidad de la alumina fue posible adsorber el catalizador sobre ésta, logrando incluso una impregnación del catalizador en el material de soporte como se puede observar en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.10.

Las diferentes concentraciones del catalizador fueron evaluadas en el sistema de OAC. Para ello se utilizaron parámetros óptimos establecidos en bibliografía, esto es, temperatura 20°C y pH 8³⁴.

Tabla 4.3 Descomposición de fenol utilizando catalizadores adsorbidos.

Muestra	Concentración de ozono (mg/L)	Tiempo de residencia (min)	Concentración inicial de fenol (mg/L)	Concentración final de fenol (mg/L)	Remoción de fenol %
1	10,6	1,07	20	3,08	84,6
2	10,6	1,07	20	2,50	87,5
3	10,6	1,07	20	2,79	86,0
4	10,6	1,07	20	5,65	71,8

Aunque las eficiencias de remoción de fenol de las muestras de catalizadores fueron similares, la alúmina soportada con 0,13% de Fe_2O_3 resultó ser la más eficiente. Una mayor concentración de catalizador no significó una mayor eficiencia en la remoción de contaminante, lo que podría explicarse como un fenómeno de formación de capas múltiples de él, hecho que impediría un contacto directo entre el catalizador y el sustrato, tal como se ilustra en la Figura 4.11 .

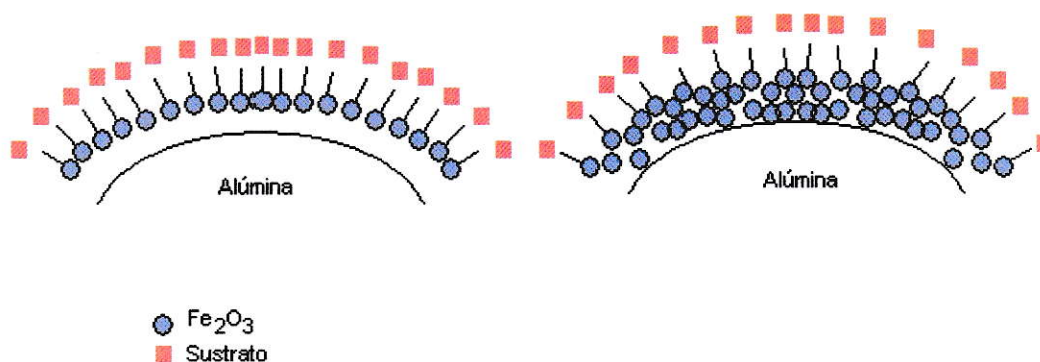


Figura 4.11 Esquema comparativo de alúminas con diferente concentración de catalizador adsorbido

Debido a estos resultados la alúmina con menor concentración de catalizador adsorbido fue seleccionada para realizar los estudios posteriores.

Para determinar las variables óptimas de operación en la descomposición de fenol por oxidación avanzada catalítica, utilizando ozono como agente oxidante, se consideraron parámetros de temperatura, pH, flujo de la solución y caudal de ozono. Para ello se confeccionó una matriz, que incluyó 44 pruebas, donde todos los

parámetros considerados estaban interrelacionados. Esta matriz se puede observar en el Apéndice 3. A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos en las pruebas:

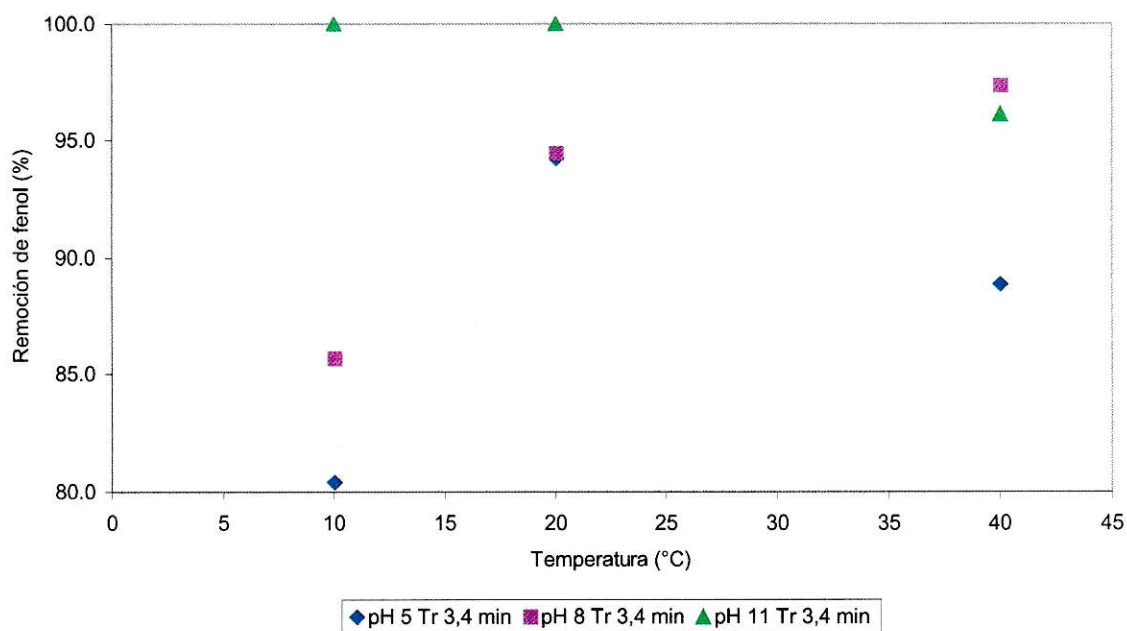


Figura 4.12 Efecto de la temperatura sobre la remoción de fenol

Del estudio de temperatura realizado se observó que a un pH bajo 8 y temperaturas inferiores a 20°C la remoción de fenol era baja. En cambio, a un pH básico sobre 8 la temperatura no influye mayormente sobre la remoción, manteniéndose ésta desde los 20°C sobre un 90%. De manera que se logró observar una tendencia en cuanto a la existencia de una temperatura ideal de trabajo. Debido a esto las pruebas realizadas, para estudiar la remoción de contaminantes en efluente proveniente de CELCO, fueron realizadas a temperatura ambiente (20°C) con el fin de ahorrar energía.

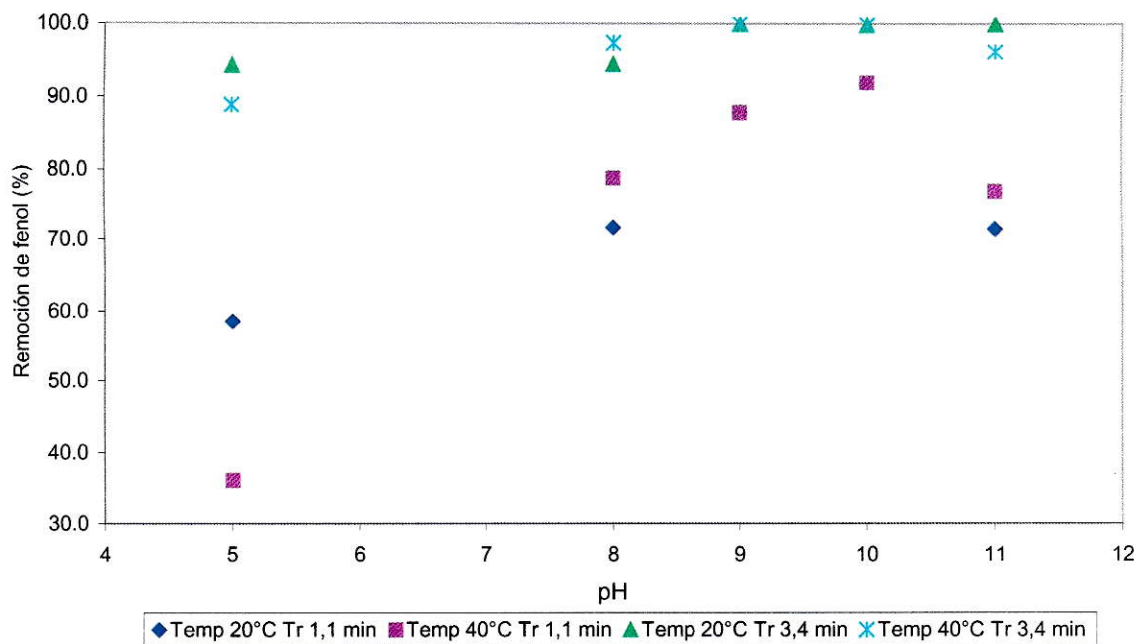


Figura 4.13 Efecto del pH sobre la remoción de fenol

Con respecto al efecto del pH sobre la oxidación de fenol, se observó un máximo de remoción a pH básico entre 9 y 10. Lo que se alcanzó incluso a tiempos de reacción de 1,1 minutos, tal como se observa en la Figura 4.13.

En la Tabla 4.4, se puede observar que un aumento en el tiempo de residencia del RIL, siempre resultó en un aumento de la remoción del contaminante, debido a un mayor tiempo de contacto entre el agente oxidante y el fenol, llegando a remociones del 100% en 3,4 minutos en repetidas ocasiones.

Tabla 4.4 Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol

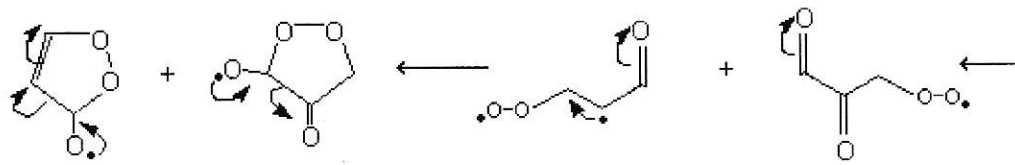
Prueba	pH	Temperatura (°C)	Remoción de fenol a Tr = 1,1 min (%)	Remoción de fenol a Tr = 3,4 min (%)
1	5	20	58,45	94,23
2	8	20	71,47	94,41
3	9	20	87,60	100,00
4	10	20	91,80	99,90
5	11	20	71,30	100,00

Tabla 4.5 Efecto de la concentración de ozono sobre la remoción de fenol

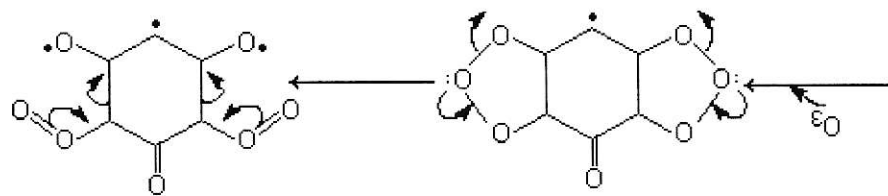
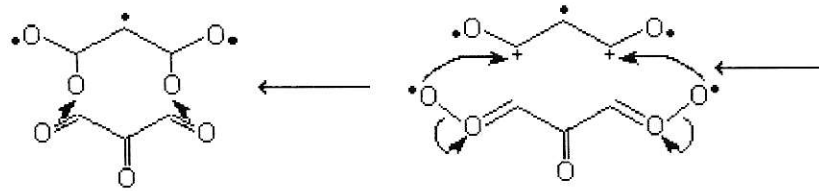
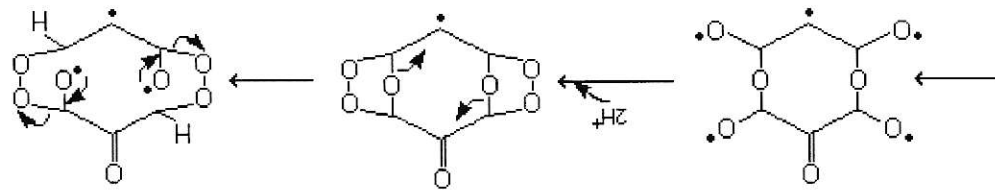
Prueba	pH	Temperatura (°C)	Remoción de fenol con R ozono/fenol 1:1 (%)	Remoción de fenol con R ozono/fenol 3:1 (%)
1	11	10	77,90	100,00
2	11	20	71,30	99,81
3	11	40	76,47	99,90

Cuando se aumentó la concentración de ozono desde 10,6 mg/L a 49,3 mg/L (relación de masa ozono/fenol = 1:1 a 3:1), manteniendo las demás variables constantes, se obtenía siempre un 100% de remoción de fenol. Esto debido a la presencia de un exceso de ozono para una cantidad constante de contaminante.

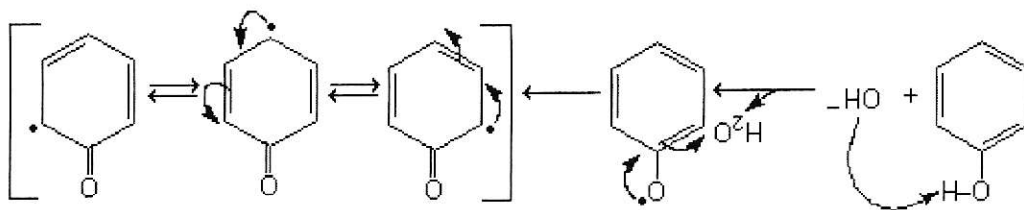
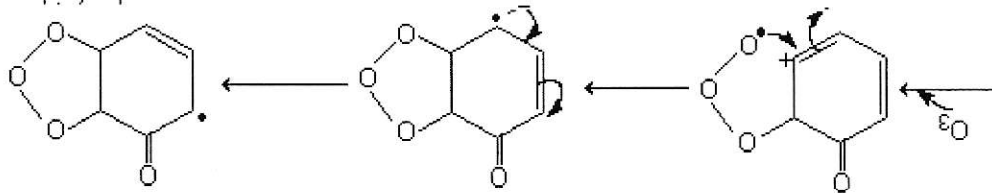
Estudiando y analizando la acción oxidante directa e indirecta del ozono sobre el fenol se propone un mecanismo de reacción directa entre ambos compuestos.



ozonido



molozonido



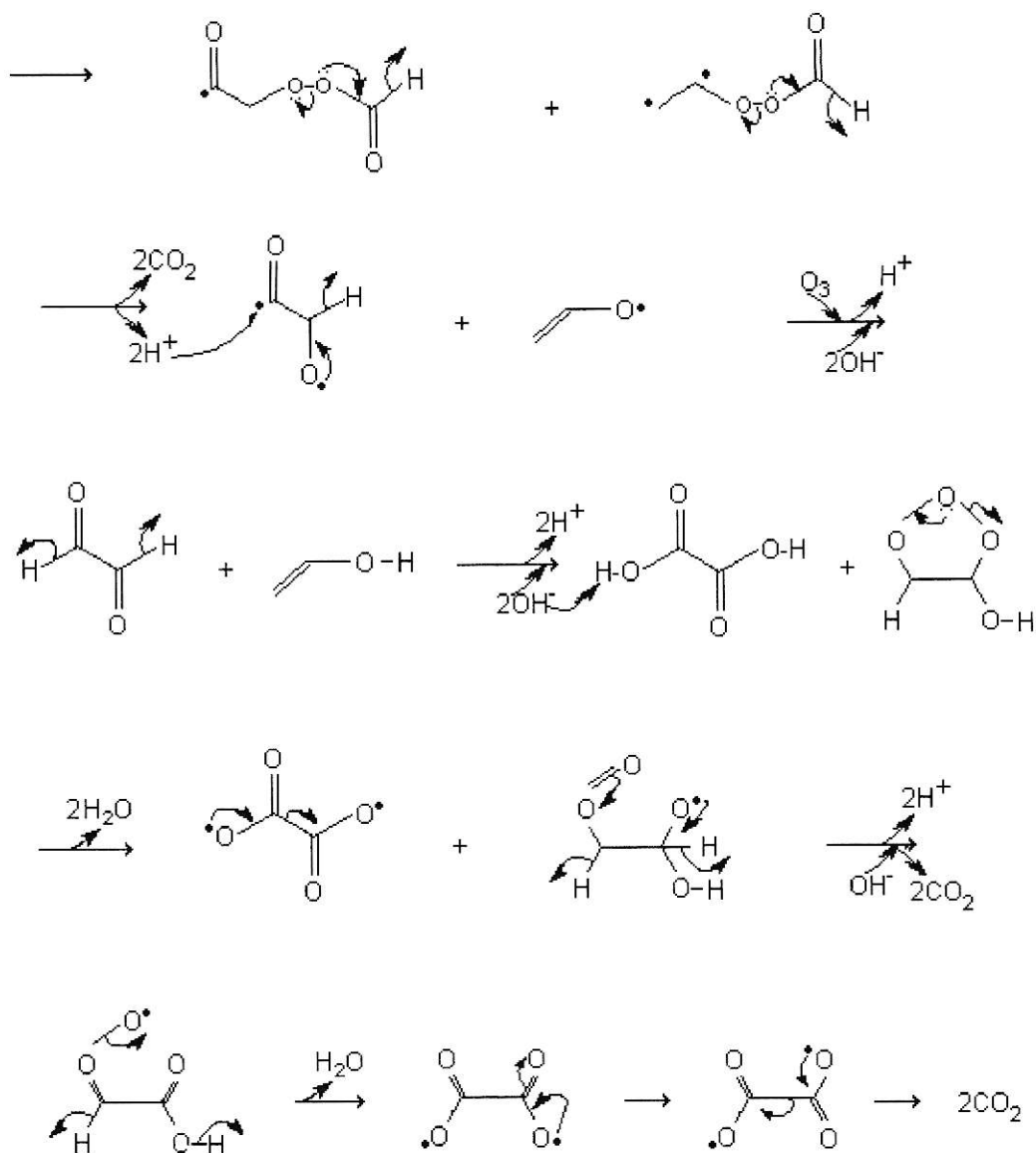


Figura 4.14 Mecanismo de degradación de fenol mediada por ozono

Del mecanismo propuesto para la degradación directa de fenol por ozono se puede observar que éste último actúa sobre los enlaces π del anillo aromático, mediante una adición electrofílica. Subproductos formados y reportados son el

molozónido y ozónido, éste último en medio oxidante pasa a cetona y ácido carboxílico²¹ siendo el producto de mineralización total, el dióxido de carbono.

En el mecanismo se observa además la adición de iones OH^- provenientes del medio básico y la liberación de protones (H^+) producto de la degradación del fenol, lo que coincide con los pH medidos antes y después del tratamiento de OAC. De manera inicial el pH es básico (sobre 8) y luego del tratamiento éste baja a pH ácido. La existencia de iones OH^- permite una mineralización completa por ozono más rápida debido a que el ataque inicial y adiciones posteriores de éste ion permiten la formación de ácidos carboxílicos de manera muy eficiente los que posteriormente sufren la descarboxilación. Con un pH ácido no existirían los oxígenos necesarios para formar el ácido carboxílico, por lo cual sólo se conseguiría una mineralización parcial del fenol producida por la adición electrofílica del ozono en los enlaces dobles del anillo aromático.

Según lo reportado en cuanto a la acción indirecta del ozono sobre fenol, la formación "in situ" del radical libre $\text{OH}\cdot$ depende y se inicia por la presencia de iones OH^- en el medio, tal como se muestra en la Figura 4.15. Es por esto que para que la degradación de fenol sea rápida y completa se requiere de un medio básico tanto para la oxidación directa como para la oxidación indirecta del fenol.

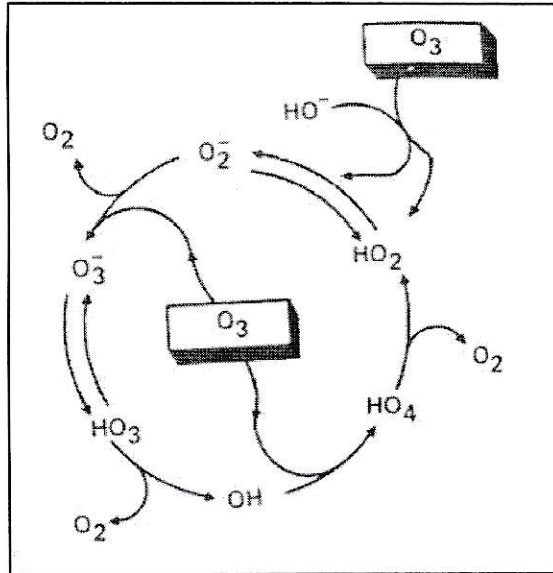


Figura 4.15 Mecanismo de descomposición de ozono

Fuente: "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", Red CYTED VII-G, Ed. Miguel A. Blesa, 2001.

Teniendo las variables óptimas de trabajo se realizó un estudio de degradación de fenol en el tiempo, utilizando oxígeno como blanco y tiempos de residencia de solución de fenol de hasta 5,7 minutos:

Se observó que al utilizar oxígeno como agente oxidante no se alcanzaban remociones significativas de contaminante. El oxígeno tiene un poder de oxidación muy inferior al ozono y es por esto que se logró una descomposición máxima de tan sólo un 9,1%.

Utilizando una relación másica de ozono/DQO de 3:1 al cabo de 1,4 minutos se alcanzó una remoción de un 99,3%, teniendo así una concentración de fenol bajo la norma de 0,12 mg/L, lo que se puede observar en la Figura 4.16.

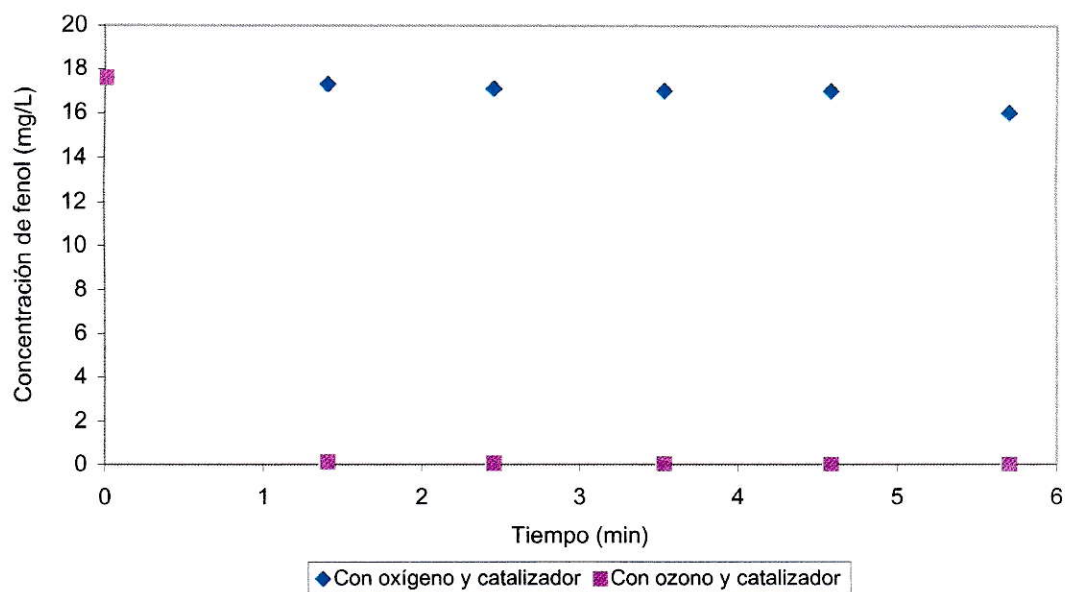


Figura 4.16 Efecto del tiempo sobre la degradación de fenol

Con relaciones másicas menores de ozono/DQO, 1:1 la concentración de fenol llegó bajo la norma a los 2,6 minutos.

Se realizó un análisis de DQO de la solución sintética de fenol antes de ser tratada y luego de tratamiento con OAC, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 4.6 Remoción de DQO

Muestra	DQO [mg/L]
Solución inicial de fenol	402,00
Solución final de fenol	24,12

El estudio mostró un 94% de remoción de DQO, lo que significó que un 94% del fenol fue completamente mineralizado a CO₂ y el restante 6% quedó como subproducto.

4.4 Pruebas de OAC con efluente proveniente de CELCO

En primer lugar se realizó una caracterización inicial del efluente proveniente de CELCO en “Fundación Chile”.

Tabla 4.7 Condiciones iniciales del efluente de CELCO condensado de planta térmica de evaporación

Parámetro	Unidades	Valor	Norma 90/00
pH	-	9,05	6,0-8,5
Potencial	mV	144	-
[fenol]	mg/L	49,6	0,5
DBO ₅ *	mg/L	1050	35
DQO	mg/L	1958	-
Color	uc	348	-
Turbidez	ftu	75,66	-
SST	mg/L	10	80

*Análisis realizado por ALS Environmental

De esta caracterización se observó que el pH, la DBO₅ y el índice de fenol se encontraban sobrepasando la norma. Por lo cual era necesario estudiar la factibilidad de la utilización de tecnología de OAC para abatir estos parámetros. Debido al instrumental que se tenía a disposición se analizó DQO en vez de DBO₅.

Con el fin de determinar las variables óptimas de operación en la descomposición de fenol por OAC, en primer lugar, se consideraron parámetros de pH,

flujo de la solución y caudal de ozono, utilizando siempre una temperatura de operación de 20°C, establecida anteriormente. También, se estudiaron los efectos de cada una de estas variables sobre la DQO, el color y la turbidez. Para esto se confeccionó una matriz que contenía un total de 16 pruebas (ver Apéndice 3) que relacionaban todas las variables consideradas. Este conjunto de pruebas fue realizado dos veces para confirmar la reproducibilidad de los resultados.

En el estudio del efecto de pH sobre la degradación de fenol, se observó una remoción muy cercana al 100% a pH entre 9 y 11, lo que confirma lo establecido anteriormente (ver Figura 4.17). En cuanto a los demás parámetros la DQO presentó una mayor remoción (sobre un 60%) entre pH 9 y 10; el color y turbidez fueron removidos en mayor grado entre pH 5 y 10 (sobre un 50%). Es por esto que un pH sobre 9 resulta conveniente y óptimo para la remoción tanto de fenol como de los otros parámetros.

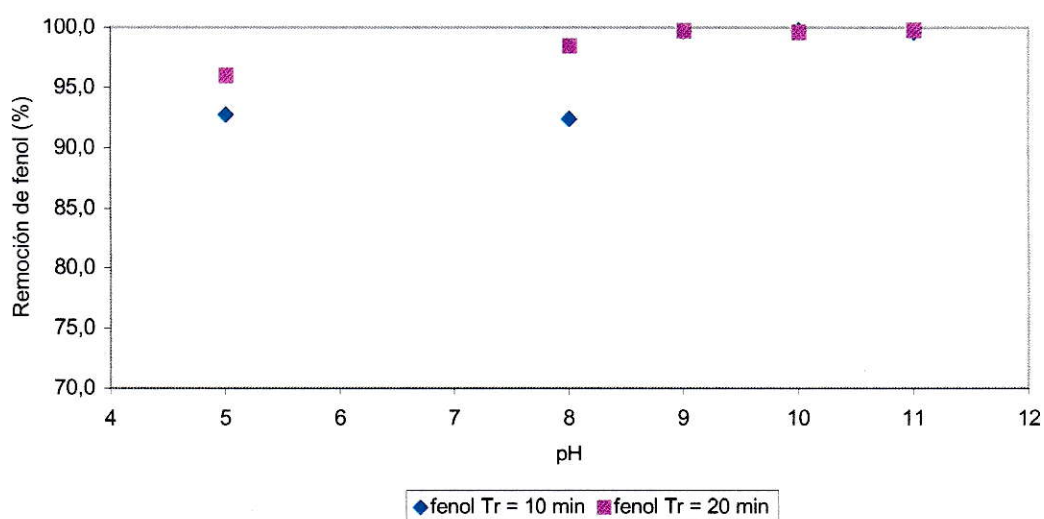


Figura 4.17 Efecto del pH sobre la remoción de fenol

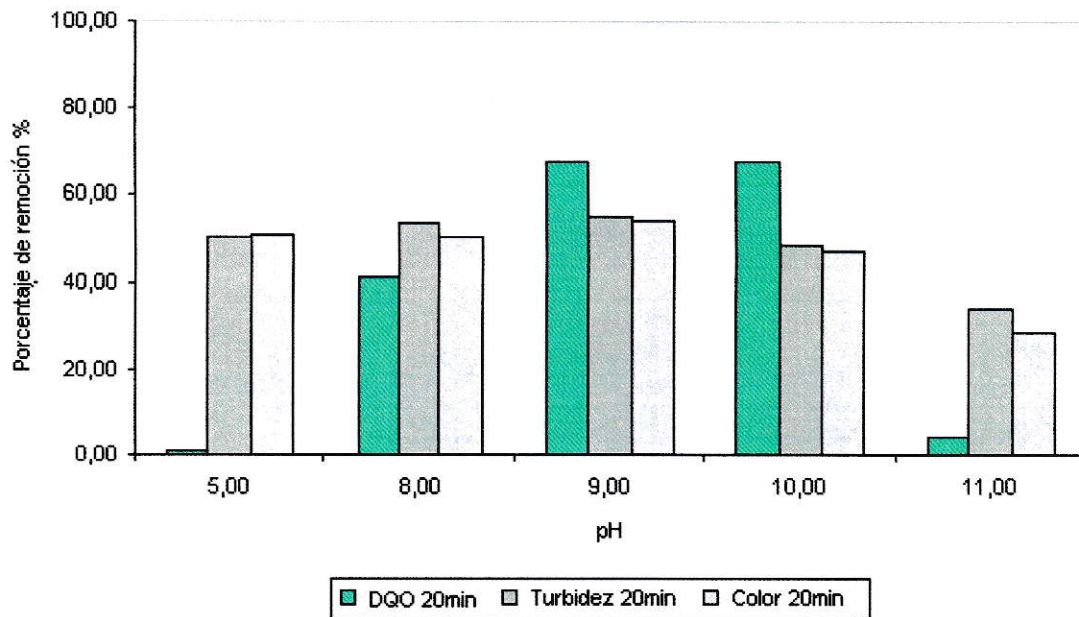


Figura 4.18 Efecto del pH sobre el efluente

El efecto del tiempo de residencia sobre el efluente fue variable y dependió de la concentración de ozono utilizado. Cuando se utilizó una mayor concentración de agente oxidante (21 mg/min; relación másica ozono/DQO 2:1) la remoción de todas las variables siempre aumentó con un mayor tiempo de residencia, alcanzando remociones de fenol cercanas al 100%. Sin embargo, con el uso de una menor concentración de ozono (8,2 mg/min; relación másica ozono /DQO 0,75:1) sucedió lo contrario (exceptuando a la DQO), lo que se puede observar en las Figuras 4.19 a 4.21 y Tablas 4.8 y 4.9. Un acercamiento de este comportamiento se puede observar en la Figura 4.19.

Tabla 4.8 Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol

Prueba	pH	R ozono/DQO	Temperatura (°C)	Remoción de fenol a Tr = 10 min (%)	Remoción de fenol a Tr = 20 min (%)
1	8	0,75	20	92,82	89,60
2	8	2	20	92,44	98,49
3	9	2	20	99,75	99,77
4	10	2	20	99,83	99,65
5	11	0,75	20	94,11	92,30

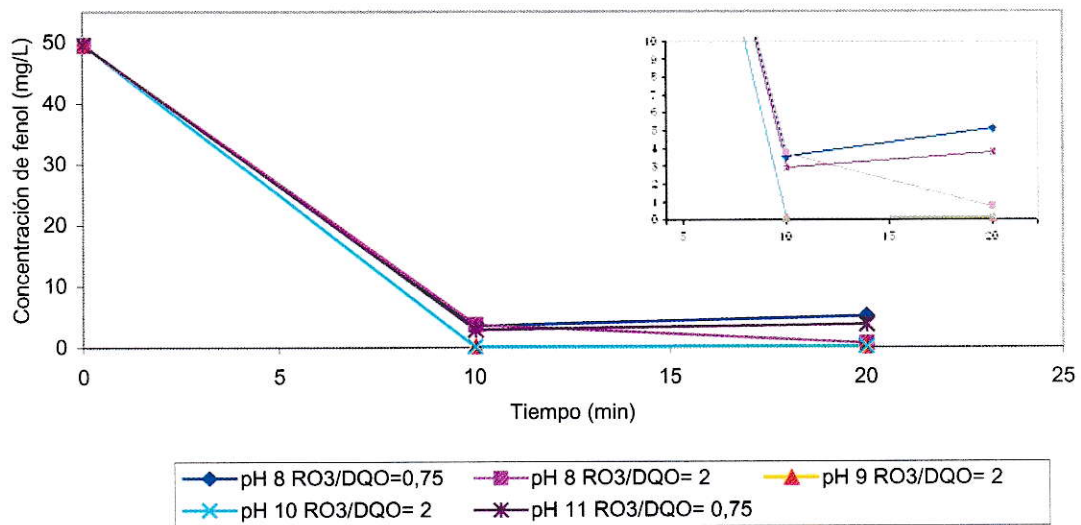


Figura 4.19 Efecto del tiempo de residencia sobre la remoción de fenol

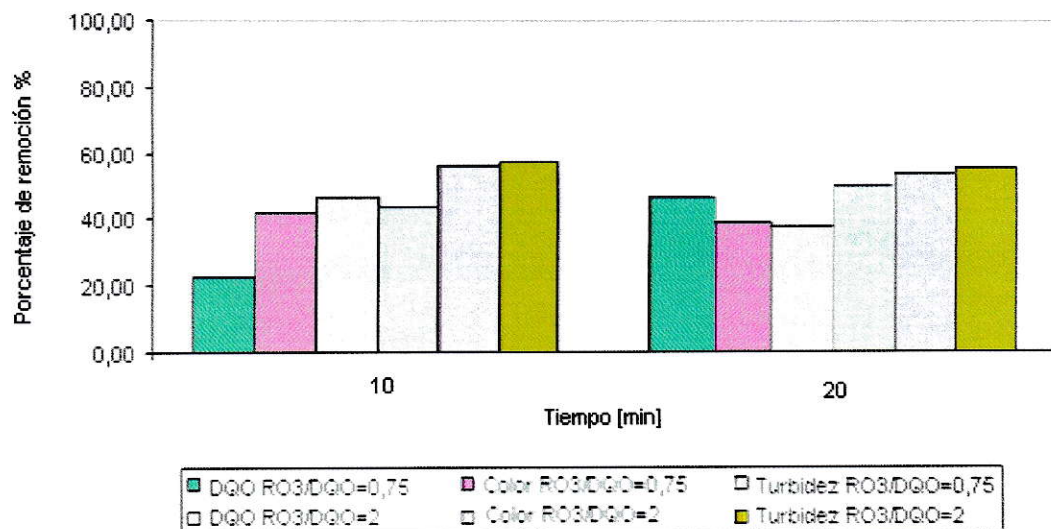


Figura 4.20 Efecto del tiempo de residencia sobre el efluente

Tabla 4.9 Efecto de la concentración de ozono sobre la remoción de fenol

Prueba	pH	Tiempo de residencia (min)	Temperatura (°C)	Remoción de fenol con R ozono/DQO 0,75:1 (%)	Remoción de fenol con R ozono/DQO 2:1 (%)
1	5	10	20	92,78	99,57
2	5	20	20	96,01	100,00
3	8	10	20	77,62	92,44
4	8	20	20	84,88	98,49
5	11	10	20	94,11	99,65
6	11	20	20	92,30	99,82

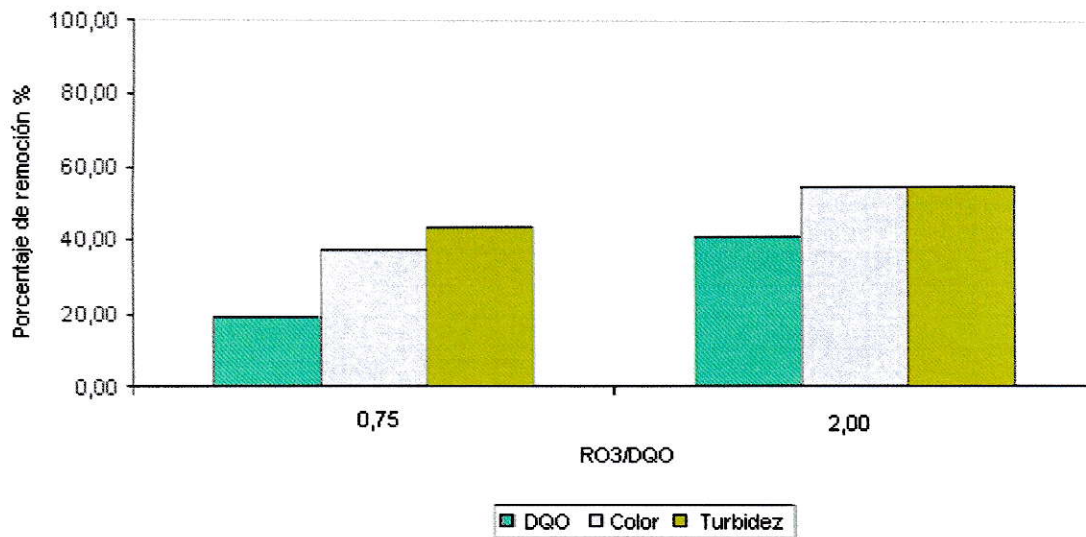


Figura 4.21 Efecto de la concentración de ozono sobre el efluente con tiempo de residencia = 10 min.

El aumento en la concentración de fenol con el paso del tiempo, con el uso de menores concentraciones de ozono, se estudió a mayor profundidad, empleando relaciones másicas de ozono/DQO 0,6:1 y 1,7:1. Se utilizó tiempos de residencia de hasta 2,7 horas. Para este estudio se emplearon las condiciones óptimas de operación establecidas anteriormente, esto es pH 9 y temperatura 20°C. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

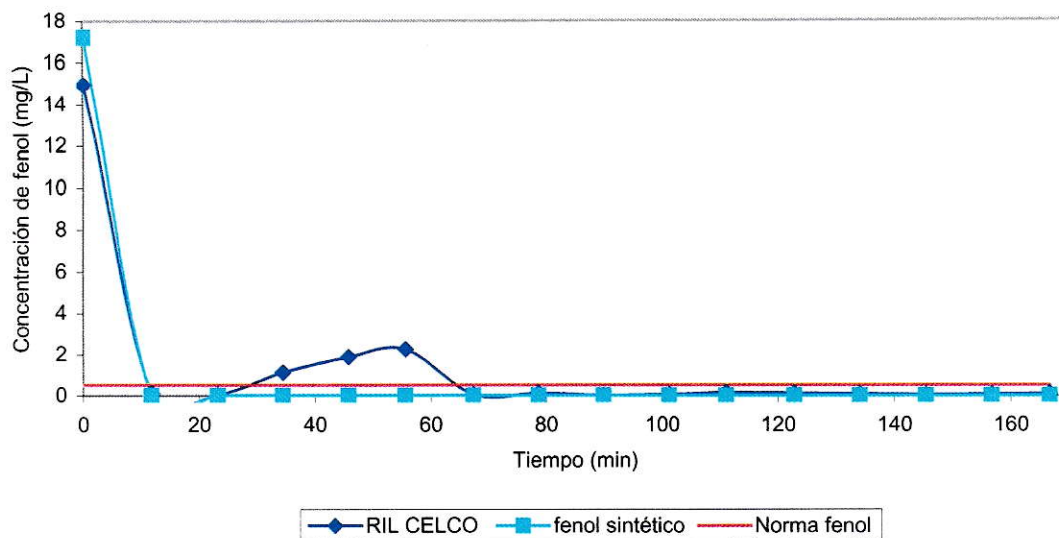


Figura 4.22 Efecto del tiempo sobre la remoción de fenol

En la Figura 4.22 se puede observar un comportamiento distinto entre el fenol sintético y el efluente. En el primer caso la remoción de fenol ocurre a los 11 minutos utilizando la relación másica mínima de ozono/DQO (0,6:1) y se mantiene en el resto del tiempo, en cambio, en el efluente se alcanza una remoción total antes de los 23 minutos. Sin embargo, luego de este punto comienza a aumentar la concentración de fenol llegando a 2,25 mg/L a los 55 minutos superando así la norma. Luego, comienza a disminuir nuevamente la concentración hasta bajo la norma. Si el comportamiento de fenol sintético fuera igual al del efluente esto podría explicarse como una adsorción experimentada por el material de soporte y su posterior elusión. Sin embargo, los comportamientos son muy diferentes. El fenómeno producido se podría explicar por la degradación sucesiva de la molécula de lignina, fuente de fenol en el efluente.

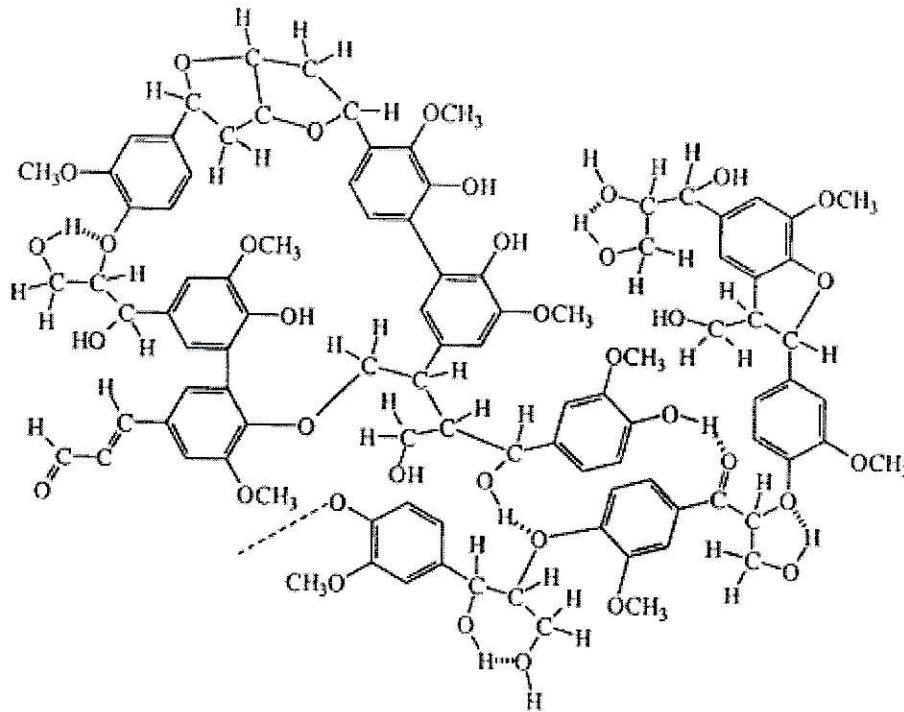


Figura 4.23 Estructura de la lignina

Fuente: K. Haider, S. Lim, y W. Flaig, 1964. *Holzforschung* 18, Pp 81-88.

La molécula de lignina es muy compleja y su degradación provoca la liberación de compuestos fenólicos. El ozono oxida en primer lugar los fenoles libres disponibles de modo que al analizar el efluente no se detectan fenoles. Sin embargo, con la degradación continua de la molécula se comienzan a detectar nuevos fenoles los que luego son oxidados nuevamente por el agente oxidante. Dado que el fenol sintético está compuesto solamente por fenoles libres éstos son degradados inmediatamente. Es así como se explica el comportamiento observado en la Figura 4.19 y Tabla 4.8. En el estudio realizado, con una mayor relación ozono/DQO (1,7:1), este comportamiento no se observó debido a que el exceso de ozono permitió una degradación rápida de la

lignina que no permitió detectar este comportamiento, tal como se aprecia en la Figura 4.24.

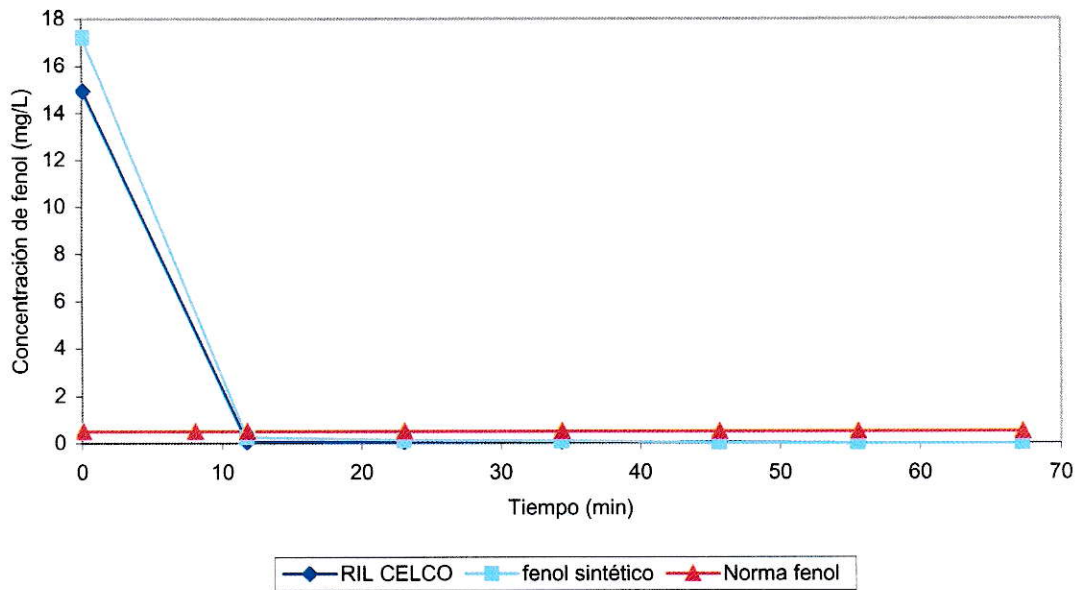


Figura 4.24 Efecto del tiempo sobre la remoción de fenol

Una última prueba fue realizada para verificar la acción del catalizador seleccionado sobre la degradación de fenol. Se utilizó una relación másica de ozono/DQO 0,3:1 para evitar la saturación del reactor por ozono. Los resultados obtenidos para este estudio se presentan a continuación en la Figura 4.25

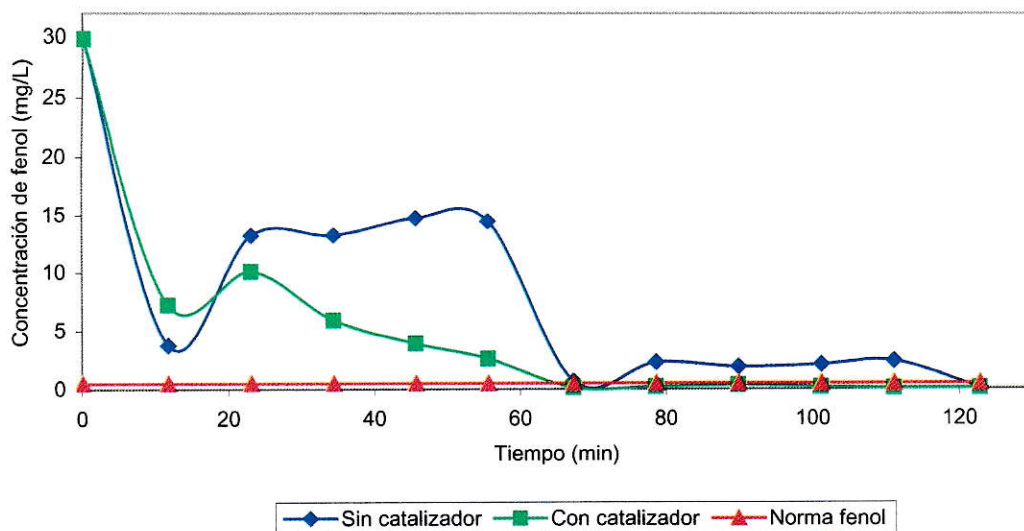


Figura 4.25 Efecto del catalizador sobre la remoción de fenol

De esta figura se puede observar que el catalizador ejerció una función muy importante sobre la remoción de fenol. En un principio se observó una disminución de la concentración de fenol y un posterior aumento tanto al utilizar catalizador como al usar alúmina sola, lo que entonces se explica como un fenómeno de adsorción del contaminante sobre el material de soporte. La alúmina sin catalizador adsorbió más fenol debido a que poseía una mayor superficie de contacto disponible. Con el transcurso del tiempo el contaminante comenzó a ser degradado. Sin embargo, los comportamientos fueron diferentes cuando se utilizó catalizador y cuando se utilizó alúmina sola. En el primer caso la degradación fue más rápida en comparación con el segundo caso, lo que demuestra que el catalizador efectivamente aceleró el proceso de oxidación por OAC. Además, el uso de catalizador permitió llegar a niveles de contaminante que cumplieran con la norma, lo que no sucedió al utilizar alúmina sola.

Es por todo esto, que las condiciones de operación óptimas para abatir fenol principalmente, DQO, color y turbidez serían utilizar temperatura ambiente por costos y pH básico entre 9 y 10. En cuanto a las concentraciones de ozono óptimas a utilizar esto dependería de los tiempos de residencia a utilizar.

Si el nivel de efluente no es muy grande se pueden utilizar concentraciones de ozono menores y tiempos de residencia mayores. Sin embargo, con caudales elevados de efluente lo conveniente sería utilizar mayores concentraciones de ozono y menores tiempos de residencia.

Con relaciones másicas de ozono/DQO inferiores a 1:1, el tiempo de remoción total de fenol se obtuvo aproximadamente a los 60 minutos. Una relación de hasta 0,3:1 dio los mismos resultados, esto debido a la acción del catalizador. En cambio, con relaciones másicas de ozono/DQO superiores a 1:1 el tiempo de remoción total fue aproximadamente de 11 minutos. En cuanto a los demás parámetros, analizando en general todos los resultados, para relaciones másicas de ozono/DQO inferiores a 1:1 se obtuvieron remociones de DQO sobre un 60%, para color y turbidez entre un 40 y 50%, al cabo de aproximadamente 60 minutos. Con relaciones másicas superiores a 1:1 se removió al cabo de 10 minutos sobre un 60% de DQO, entre un 60 y 80% de color y turbidez, las Tablas 4.10 y 4.11 muestran los resultados obtenidos para los últimos estudios. Esto también puede verificarse en las Figuras 4.19 a 4.21 y Tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.10 Tratamiento con OAC de efluente, relación másica de ozono/DQO 0,6:1

Tiempo de residencia [min]	DQO [mg/L]	Turbidez [ftu]	Color [uc]
0	1958	42	203
11,7	1032	17	88
23,0	476	18	86
34,3	847	18	81
45,6	952	24	115
55,5	586	35	154
67,2	433	20	86

Tabla 4.11 Tratamiento con OAC de efluente, relación másica de ozono/DQO 1,7:1

Tiempo de residencia [min]	DQO [mg/L]	Turbidez [ftu]	Color [uc]
0	1958	42	203
11,7	456	5	26
23,0	503	6	25
34,3	521	8	33
45,6	470	7	29
55,5	465	7	27
67,2	468	6	25

5 CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en los estudios preliminares a escala de laboratorio se implementó un sistema de oxidación avanzada catalítica en “Fundación Chile” que utilizó ozono como agente oxidante. El sistema que se instaló a escala de banco se diseñó para un estudio completo de remoción tanto de fenol sintético como de fenoles y polifenoles contenidos en efluentes provenientes de CELCO.

Se sintetizó, preparó y adsorbió tres catalizadores diferentes. Luego de estudiar sus capacidades catalíticas se seleccionó uno preparado a partir de nitrato de hierro para ser utilizado en el tratamiento. Se comprobó que una mayor concentración de éste adsorbida sobre la alúmina no significó una mayor eficiencia en la remoción de fenol. Esto se podría explicar como un fenómeno de formación de capas múltiples de él, hecho que impediría un contacto directo entre el catalizador y el contaminante.

Los resultados obtenidos, para la remoción de fenol en soluciones preparadas en forma sintética, permitieron comprender el mecanismo de acción del catalizador y del agente oxidante sobre el contaminante.

El estudio de oxidación avanzada catalítica, para un efluente proveniente de CELCO, sirvió para determinar las condiciones óptimas operacionales, esto es pH básico entre 9 y 10 y temperatura 20°C. Respecto al tiempo de reacción se estableció un rango ideal entre 11 y 60 minutos y una razón de consumo de ozono entre 1:1 y 3:1 ozono/DQO, dependiendo del caso. Estas condiciones de operación se aplicaron en el

abatimiento de fenoles y polifenoles, logrando remociones de contaminante de un 100%. Además, fue posible abatir parámetros como la demanda química de oxígeno, color y turbidez obteniendo eficiencias de remoción sobre un 60% en los tres casos.

Un desarrollo sustentable de país requiere de tecnologías capaces de descontaminar los efluentes generados en la industria. Como conclusión global se puede indicar que el tratamiento mediante oxidación avanzada catalítica es una tecnología efectiva para utilizar en el abatimiento de contaminantes de carácter persistentes y no degradables por las tecnologías tradicionales, en este caso fenoles y derivados, provenientes de efluentes de la industria de celulosa y es por ello que resulta atractiva su implementación como una alternativa a los procesos ya existentes en el mercado.

RECOMENDACIÓN:

Debido a que esta tecnología fue estudiada a escala de laboratorio y banco, es posible ahora realizar un estudio a escala piloto con el fin de verificar que los resultados obtenidos en este trabajo se reproducen a una mayor escala. Esto, con el objetivo final de implementar esta tecnología a nivel industrial, ofreciendo de esta manera una alternativa eficiente de abatimiento de un contaminante tóxico recalcitrante regulado por la normativa vigente, como lo es el fenol.

APÉNDICES

APÉNDICE 1

República de Chile
Ministerio de Obras Públicas

Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado

Santiago, 7 de mayo de 1998

Decreto N° 609/98

Publicado D.O. 20/07/98

Vistos:

Lo establecido en la Constitución Política de la República en su artículo 19 N° 8 y 32 N° 8; lo dispuesto en el artículo 40 de la Ley 19.300; en la ley 3.133; en el Decreto con Fuerza de Ley N° 735 de 1968, Código Sanitario; en el Decreto con Fuerza de Ley N° 382 de 1988, Ley General de Servicios Sanitarios; en el Decreto con Fuerza de Ley N° 70 de 1988 sobre Fijación de Tarifas de Servicios de Agua Potable y Alcantarillado; en el Decreto Supremo N° 351, de 1992 de Obras Públicas, Reglamento para la neutralización y/o depuración de los residuos líquidos provenientes de establecimientos industriales a que se refiere la Ley N° 3.133; en el Decreto Supremo N° 93, de 1995 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Reglamento para la dictación de normas de calidad ambiental y de emisión; en el Decreto Supremo N° 745 de 1992 de Salud, sobre condiciones sanitarias y ambientales básicas en los lugares de trabajo; en el Decreto Supremo N° 1.144 de 1998 de Obras Públicas; el acuerdo del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente de fecha 12 de abril de 1996, que aprobó el primer programa priorizado de normas; la Resolución Exenta N° 1958 de 27 de agosto de 1996, publicada en el Diario Oficial de 10 de septiembre de 1996 y en el Diario La Tercera el día 16 de septiembre de 1996, que dio inicio a la elaboración del anteproyecto de norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado; la Resolución Exenta N° 281 de 12 de mayo de 1997 que aprobó el anteproyecto de norma de emisión, cuyo extracto se publicó en el Diario Oficial de 15 de mayo de 1997 y en el Diario La Tercera el día 18 de mayo del mismo año; los estudios científicos, el análisis general del impacto económico y social de la misma; las observaciones formuladas en la etapa de consulta al anteproyecto de revisión de la norma; el análisis de las observaciones señaladas; el acuerdo del Consejo Consultivo de fecha 14 de julio de 1997; el acuerdo N° 1/98 de 23 de Enero de 1998 del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente que aprobó el proyecto definitivo de la norma de emisión; los demás antecedentes que obran en el expediente público respectivo y lo dispuesto en la Resolución N° 520 de 1996 de la Contraloría General de la República que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado de la Resolución N° 55 de 1992 de la Contraloría General de la República.

Decreto

Artículo Primero: Establécese la siguiente norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado, cuyo texto es el siguiente:

1. Objetivos de protección ambiental y resultados esperados

2. Disposiciones generales

3. Definiciones

Tabla N°1: Caracterización de aguas servidas domésticas correspondientes a 100 habitantes.

Parámetros	Valor característico	Carga contaminante 100 Hab/día
Aceites y Grasas	60 (mg/L)	960 (g/día)
Arsénico	0,05 (mg/L)	0,8 (g/día)
Cadmio	0,01 (mg/L)	0,16 (g/día)
Cianuro	0,2 (mg/L)	3,2 (g/día)
Cobre	1 (mg/L)	16 (g/día)
Cromo total	0,1 (mg/L)	1,6 (g/día)
Cromo hexavalente	0,05 (mg/L)	0,8 (g/día)
DBO5	250 (mg/L)	4.000 (g/día)
Fósforo	5 (mg/L)	80 (g/día)
Hidrocarburos	10 (mg/L)	160 (g/día)
Mercurio	0,001 (mg/L)	0,02 (g/día)
Níquel	0,1 (mg/L)	1,6 (g/día)
Nitrógeno amoniacal	50 (mg/L)	800 (g/día)
PH	6 - 8	6 - 8 (**)
Plomo	0,2 (mg/L)	3,2 (g/día)
Poder espumógeno	5 mm	5 mm (**)
Sólidos sedimentables	6 ml/L 1h	6 ml/L 1h(**)
Sólidos suspendidos totales	220 (mg/L)	3.520 (g/día)
Sulfatos (disueltos)	300 (mg/L)	4.800 (g/día)
Sulfuro	3 (mg/L)	48 (g/día)
Temperatura	20° C	20° C (**)
Zinc	1 (mg/L)	16 (g/día)

Tabla N°2: Caracterización de aguas servidas domésticas correspondientes a 200 habitantes.

Parámetros	Valor característico	Carga contaminante
Aceites y Grasas	60 (mg/L)	960 (g/día)
Arsénico	0,05 (mg/L)	0,8 (g/día)
Cadmio	0,01 (mg/L)	0,16 (g/día)
Cianuro	0,2 (mg/L)	3,2 (g/día)
Cobre	1 (mg/L)	16 (g/día)
Cromo total	0,1 (mg/L)	1,6 (g/día)
Cromo hexavalente	0,05 (mg/L)	0,8 (g/día)
DBO5	250 (mg/L)	8.000 (g/día)
Fósforo	5 (mg/L)	160 (g/día)
Hidrocarburos totales	10 (mg/L)	160 (g/día)
Mercurio	0,001 (mg/L)	0,02 (g/día)
Níquel	0,1 (mg/L)	1,6 (g/día)
Nitrógeno amoniacal	50 (mg/L)	1.600 (g/día)
pH	6 - 8	6 - 8
Plomo	0,2 (mg/L)	3,2 (g/día)
Sólidos sedimentables	6 ml/L 1 h	6ml/L 1 h (**)
Sólidos suspendidos totales	220 (mg/L)	7.040 (g/día)
Sulfatos (disueltos)	300 mg/L	4.800 (g/día)
Sulfuro	3 (mg/L)	48 (g/día)

Temperatura	20 °C	20° C (**)
Zinc	1 (mg/L)	16 (g/día)

(*) Se considera una dotación de agua potable de 200 L/hab/día y un coeficiente de recuperación de 0,8.

(**) Expresados en valor absoluto y no en términos de carga.

4. Límites máximos permitidos para las descargas de residuos industriales líquidos a las redes de alcantarillado de los servicios públicos de recolección de aguas servidas

Tabla N°3: Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúen a redes de alcantarillado que no cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas.

Parámetros	Unidad	Expresión	Límite máximo permitido
Aceites y grasas	mg/L	A y G	150
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	4 ⁽¹⁾
Cadmio	mg/L	Cd	0,5
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0,5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Hidrocarburos totales	mg/L	HC	20
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0,02
Níquel	mg/L	Ni	4
PH	unidad	pH	5,5-9,0
Plomo	mg/L	Pb	1
Poder espumógeno	mm	PE	7
Sólidos sedimentables	ml/L 1 h	S.D.	20
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	1.000 ⁽²⁾
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Temperatura	°C	T°	35
Zinc	mg/L	Zn	5
DBO ₅	mg/L	DBO ₅	⁽³⁾
Fósforo	mg/L	P	10-45 ⁽⁴⁾
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ₄ ⁺	80
Sólidos suspendidos totales	mg/L	S.S.	300 ⁽⁵⁾

Tabla N°4: Límites máximos permitidos para descargas de efluentes que se efectúan a redes de alcantarillado que cuenten con plantas de tratamiento de aguas servidas.

Parámetros	Unidad	Expresión	Límite máximo permitido
Aceites y grasas	mg/L	A y G	150
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	4 ⁽¹⁾
Cadmio	mg/L	Cd	0,5
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0,5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Hidrocarburos totales	mg/L	HC	20
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0,02
Níquel	mg/L	Ni	4
PH	unidad	pH	5,5-9,0
Plomo	mg/L	Pb	1
Poder espumógeno	mm	PE	7
Sólidos sedimentables	ml/L 1 h	S.D.	20
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	1.000 ⁽²⁾
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Temperatura	°C	T°	35
Zinc	mg/L	Zn	5
DBO ₅	mg/L	DBO ₅	⁽³⁾
Fósforo	mg/L	P	10-45 ⁽⁴⁾
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ₄ ⁺	80
Sólidos suspendidos totales	mg/L	S.S.	300

5. Plazo de cumplimiento de la norma

5.1 Las fuentes nuevas deberán cumplir con los requisitos de emisión establecidos en la presente norma a partir de su entrada en vigencia.

5.2 Las fuentes existentes deberán cumplir con los requisitos de emisión establecidos en la presente norma, en los siguientes plazos:

5.2.1 Las fuentes existentes que descarguen a una red de alcantarillado que cuenta con planta de tratamiento de aguas servidas al entrar en vigencia la presente norma, deberán cumplir con los requisitos de emisión en el plazo de un (1) año a contar de la entrada en vigencia de la misma.

5.2.2. Las fuentes existentes que descarguen a una red de alcantarillado que no cuenta con planta de tratamiento de aguas servidas deberán cumplir con los requisitos de emisión establecidos en la Tabla N°3 de la presente norma, en el plazo de dos (2) años a contar de la entrada en vigencia de la misma.

5.2.3. Las fuentes existentes que descarguen a una red de alcantarillado que no cuenta con planta de tratamiento de aguas servidas deberán cumplir con los requisitos de emisión establecidos en la Tabla N°4 de la presente norma, en los siguientes plazos:

5.2.3.1 En caso de que el prestador de servicios sanitarios inicie la puesta en marcha de una planta de tratamiento de aguas servidas antes de dos (2) años de entrada en vigencia de la presente norma, las fuentes existentes deberán cumplir con los límites máximos permitidos establecidos en la Tabla N°4 en el plazo de un (1) año a contar de la entrada en vigencia de la misma.

5.2.3.2. En caso de que el prestador de servicios sanitarios inicie la puesta en marcha de una planta de tratamiento de aguas servidas después de dos (2) años de entrada en vigencia de la presente norma, una vez que entre en operaciones la mencionada planta de tratamiento. Para lo anterior, el ente fiscalizador comunicará al establecimiento industrial la fecha en que entrará en operaciones la planta de tratamiento, de acuerdo a las instrucciones que dicte la Superintendencia para tal efecto.

6.5 Métodos de Análisis

Anótese, tómesese razón, comuníquese, publíquese y archívese.

EDUARDO FREI RUIZ TAGLE
PRESIDENTE DE LA REPUBLICA

**ESTABLECE NORMA DE
EMISIÓN PARA LA
REGULACIÓN
DE CONTAMINANTES
ASOCIADOS A LAS
DESCARGAS DE
RESIDUOS LÍQUIDOS
A AGUAS MARINAS
Y CONTINENTALES
SUPERFICIALES**

REPUBLICA DE CHILE
Ministerio
Secretaría General de la Presidencia
de la República

SANTIAGO,

DECRETO N° _____ 90 _____ /

VISTOS:

Lo establecido en la Constitución Política de la República en su artículo 19 N° 8 y 32 N° 8; lo dispuesto en el artículo 40 de la ley 19.300, sobre Bases Generales del Medio Ambiente; en la ley 3.133, sobre Neutralización de los Residuos Provenientes de Establecimientos Industriales; en el D.F.L. N° 725, de 1967, del Ministerio de Salud, Código Sanitario; en el decreto ley 2.222, Ley de Navegación; en la ley 18.902 que crea la Superintendencia de Servicios Sanitarios, en el decreto supremo N° 93 de 1995, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Reglamento para la Dictación de Normas de Calidad Ambiental y de Emisión; el acuerdo del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente de fecha 12 de abril de 1996, que aprobó el Primer Programa Priorizado de Normas, publicado en el Diario Oficial el día 1° de junio de 1996; la resolución exenta N° 2.084 de 9 de septiembre de 1996, del Director Ejecutivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, publicada en el Diario Oficial de 23 de septiembre de 1996 y en el Diario La Tercera el día 25 de septiembre del mismo año, que dio inicio a la elaboración del anteproyecto de norma de emisión; la resolución exenta N° 19, de 10 de enero de 1997, del mismo Director Ejecutivo, que proroga el plazo para acompañar los estudios científicos y antecedentes necesarios para la elaboración del anteproyecto; la resolución exenta N° 613, de 9 de septiembre de 1997, del mismo Director Ejecutivo, que aprobó el anteproyecto de norma de emisión, cuyo extracto se publicó en el Diario Oficial de 15 de septiembre de 1997 y en el Diario La Tercera el día 21 de septiembre del mismo año; el análisis general del impacto económico y social de la norma señalada, de fecha 30 de octubre de 1997; los estudios científicos; las observaciones formuladas en la etapa de consulta al anteproyecto de norma; el análisis de las observaciones señaladas; el acuerdo del Consejo Consultivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente de fechas 6 de enero de 1998; el acuerdo N° 88/98, de 06 de noviembre de 1998 del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, que aprobó el proyecto definitivo de la norma de emisión; los demás antecedentes que obran en el expediente público respectivo y lo dispuesto en la Resolución N° 520 de 1996, de la Contraloría General de la República que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado de la Resolución N° 55 de 1992, de la Contraloría General de la República.

DECRETO

Artículo Primero: Establécese la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales, cuyo texto es el siguiente:

1. OBJETIVO DE PROTECCION AMBIENTAL Y RESULTADOS ESPERADOS

La presente norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de las aguas marinas y continentales superficiales de la República, mediante el control de contaminantes asociados a los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Con lo anterior, se logra mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas, de manera que éstas mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República.

2. DISPOSICIONES GENERALES

3. DEFINICIONES

Establecimiento emisor

Contaminante	Valor Característico	Carga contaminante media diaria (equiv. 100 Hab/día) *
PH **	6 – 8	---
Temperatura **	20 ° C	---
Sólidos Suspendidos Totales	220 mg/L	3520 g/d
Sólidos Sedimentables **	6 ml/L 1h	---
Aceites y Grasas	60 mg/L	960 g/d
Hidrocarburos fijos	10 mg/L	160 g/d
Hidrocarburos totales	11 mg/L	176 g/d
Hidrocarburos volátiles	1 mg/l	16 g/d
DBO ₅	250 mg O ₂ /L	4000 g/d
Aluminio	1 mg/L	16 g/d
Arsénico	0,05 mg/L	0,8 g/d
Boro	0,75 mg/L	12,8 g/d
Cadmio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Cianuro	0,20 mg/L	3,2 g/d
Cloruros	400 mg/L	6400 g/d
Cobre	1 mg/L	16 g/d
Cromo Total	0,1 mg/L	1,6 g/d
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L	0,8 g/d
Estaño	0,5 mg/L	8 g/d

Fluoruro	1,5 mg/L	24 g/d
Fósforo Total	10 mg/L	160 g/d
Hierro	1,0 mg/L	16 g/d
Manganeso	0,3 mg/L	4,8 g/d
Mercurio	0,001 mg/L	0,02 g/d
Molibdeno	0,07 mg/L	1,12 g/d
Níquel	0,1 mg/L	1,6 g/d
Nitrógeno total kjeldahl	50 mg/L	800 g/d
Nitrito más Nitrato (lagos)	15 mg/L	240 g/d
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	0,144 g/d
Plomo	0,2 mg/L	3,2 g/d
Selenio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Sulfato	300 mg/L	4800 g/d
Sulfuro	3 mg/L	48 g/d
Tetracloroetano	0,04 mg/L	0,64 g/d
Tolueno	0,7 mg/L	11,2 g/d
Triclorometano	0,2 mg/L	3,2 g/d
Xileno	0,5 mg/L	8 g/d
Zinc	1 mg/L	16 g/d
Indice de Fenol	0,05 mg/L	0,8 g/d
Poder espumógeno **	5 mm	5 mm
SAAM	10 mg/L	160 g/d
Coliformes Fecales o termotolerantes	10 ⁷ NMP/100 ml	1,6x10 ¹² coli/d

*) Se consideró una dotación de agua potable de 200 L/hab/día y un coeficiente de recuperación de 0,8.

**) Expresados en valor absoluto y no en términos de carga.

4. LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA DESCARGAS DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS CONTINENTALES SUPERFICIALES Y MARINAS

4.1 Consideraciones generales.

4.1.4 Los establecimientos de servicios sanitarios, que atiendan una población menor o igual a 30.000 habitantes y que reciban descargas de residuos industriales líquidos provenientes de establecimientos industriales, estarán obligados a cumplir la presente norma, reduciendo la concentración de cada contaminante en su descarga final, en la cantidad que resulte de la diferencia entre la concentración del valor característico establecida en el punto 3.7, para cada contaminante y el límite máximo permitido señalado en la tabla que corresponda, siempre que la concentración del valor característico sea mayor al valor del límite máximo establecido en esta norma.

4.2 Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de aguas fluviales.

TABLA N° 1

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	Mg/L	A y G	20
Aluminio	Mg/L	Al	5
Arsénico	Mg/L	As	0,5
Boro	Mg/L	B	0,75
Cadmio	Mg/L	Cd	0,01
Cianuro	Mg/L	CN ⁻	0,20
Cloruros	Mg/L	Cl ⁻	400
Cobre Total	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,05
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	35 *
Fósforo	mg/L	P	10
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1,5
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	10
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	5
Manganeso	mg/L	Mn	0,3
Mercurio	mg/L	Hg	0,001
Molibdeno	mg/L	Mo	1
Níquel	mg/L	Ni	0,2
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	50
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHCl ₅	0,009
PH	Unidad	pH	6,0 -8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,05
Poder Espumógeno	mm	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80 *
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	C°	T°	35
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,04
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	0,7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,2
Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	0,5
Zinc	mg/L	Zn	3

TABLA N° 2

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES CONSIDERANDO LA CAPACIDAD DE DILUCION DEL RECEPTOR

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESIO N	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	50
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	1
Boro	mg/L	B	3
Cadmio	mg/L	Cd	0,3
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cloruros	mg/L	Cl ⁻	2000
Cobre Total	mg/L	Cu	3
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
DBO ₅	mgO ₂ /L	DBO ₅	300
Fluoruro	mg/L	F ⁻	5
Fósforo	mg/L	P	15
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	50
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	3
Mercurio	mg/L	Hg	0,01
Molibdeno	mg/L	Mo	2,5
Níquel	mg/L	Ni	3
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	75
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHCl ₅	0,01
PH	Unidad	pH	6,0 – 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,5
Poder Espumógeno	mm.	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,1
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	300
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	2000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	10
Temperatura	°C	T°	40
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,4
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,5
Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	5
Zinc	mg/L	Zn	20

4.3 Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua lacustres.

TABLA 3

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA LACUSTRES

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,1
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre Total	mg/L	Cu	0,1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000-70 *
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO ₅	mgO ₂ /L	DBO ₅	35
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1
Fósforo	mg/L	P	2
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	5
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	2
Manganeso	mg/L	Mn	0,5
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,07
Níquel	mg/L	Ni	0,5
Nitrógeno Total ¹ **	mg/L	N	10
PH	unidad	pH	6,0 - 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	°C	T°	30
Zinc	mg/L	Zn	5

* =En áreas aptas para la acuicultura y áreas de manejo y explotación de recursos bentónicos, no se deben sobrepasar los 70 NMP/100 ml.

4.4 Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos.

TABLA N° 4

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS DENTRO DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESIO N	TE MÁXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,2
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000-70*
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	60
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Fluoruro	mg/L	F ⁻	1,5
Fósforo	mg/L	P	5
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	10
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HCV	1
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	2
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,1
Níquel	mg/L	Ni	2
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	50
PH	Unidad	pH	6,0 - 9,0
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	m1/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	100
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Zinc	mg/L	Zn	5
Temperatura	°C	T°	30

* =En áreas aptas para la acuicultura y áreas de manejo y explotación de recursos bentónicos, no se deben sobrepasar los 70 NMP/100 ml.

TABLA N° 5

LIMITES MAXIMOS DE CONCENTRACION PARA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS FUERA DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRE SION	LIMITE MAXIMO PERMISIB LE	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE A PARTIR DEL 10° AÑO DE VIGENCIA DEL PRESENTE DECRETO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	350	150
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S.SED	50	20
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.	700	300
Aluminio	mg/L	Al	10	
Arsénico	mg/L	As	0,5	
Cadmio	mg/L	Cd	0,5	
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1	
Cobre	mg/L	Cu	3	
Indice de Fenol	mg/L	Fenole s	1	
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,5	
Cromo Total	mg/L	Cr Total	10	
Estaño	mg/L	Sn	1	
Fluoruro	mg/L	F ⁻	6	
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	20	
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HC	2	
Manganeso	mg/L	Mn	4	
Mercurio	mg/L	Hg	0,02	
Molibdeno	mg/L	Mo	0,5	
Níquel	mg/L	Ni	4	
PH	Unidad	pH	5,5 - 9,0	
Plomo	mg/L	Pb	1	
SAAM	mg/L	SAAM	15	
Selenio	mg/L	Se	0,03	
Sulfuro	mg/L	S ²⁻	5	
Zinc	mg/L	Zn	5	

5. PROGRAMA Y PLAZOS DE CUMPLIMIENTO DE LA NORMA PARA LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LÍQUIDOS A AGUAS MARINAS Y CONTINENTALES SUPERFICIALES

6.5 Métodos de Análisis.

8. PLAZO DE VIGENCIA

El presente decreto entrará en vigencia 180 días después de su publicación en el Diario Oficial.

Tómese razón, anótese, comuníquese y publíquese

RICARDO LAGOS ESCOBAR

Presidente de la República

ALVARO GARCIA HURTADO

Ministro Secretario General de la Presidencia

ESTABLECE NORMA DE EMISION DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS SUBTERRANEAS

Santiago, 8 de marzo de 2002

Nº 46

VISTO:

La Constitución Política de la República, artículos 19 Nº 8 y 32 Nº 8; el artículo 32 de la Ley Nº 19.300 sobre Bases Generales del Medio Ambiente; el DS. Nº 93 de 1995, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia, Reglamento Para la Dictación de Normas de Calidad Ambiental y de Emisión; el Acuerdo Nº 99 del 26 de marzo de 1999, del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, que aprobó el Cuarto Programa Priorizado de Normas; la Res. Ex. Nº 466, del 22 de mayo del 2000, publicada en el Diario Oficial del 9 de junio del 2000 y en el Diario La Nación el día 9 de junio del 2000, con que se dio inicio a la elaboración del anteproyecto de norma, y su rectificación mediante la Res. Ex. Nº 649 del 4 de julio del 2000, publicada en el Diario Oficial del 3 de agosto del 2000 y en el Diario La Nación el día 3 de agosto del 2000; la Res. Ex. Nº 256 del 19 de marzo de 2001, publicada en el Diario Oficial el 2 de abril de 2001 y en el Diario La Tercera el día 8 de abril del mismo año, que aprobó el anteproyecto de norma de emisión; los estudios científicos y el análisis general del impacto económico y social de la norma; el análisis de las observaciones formuladas; la opinión del Consejo Consultivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, adoptada en Sesiones de fecha 21 de junio de 2001 y 18 de octubre de 2001; el Acuerdo Nº 195 del 28 de noviembre de 2001, del Consejo Directivo de la Comisión Nacional del Medio Ambiente, que aprobó el proyecto definitivo de la norma de emisión; los demás antecedentes que obran en el expediente público respectivo, y lo dispuesto en la Resolución Nº 520 de 1996, de la Contraloría General de la República que fija el texto refundido, coordinado y sistematizado de la resolución Nº 55 de 1992, de la Contraloría General de la República, y

CONSIDERANDO:

1) Que las aguas subterráneas representan una importante fuente de suministro de agua para las ciudades. Aproximadamente el 77 % del agua utilizada por los servicios de agua potable rural proviene de esta fuente, y en el caso del abastecimiento urbano es de alrededor de un 40 % a nivel nacional, según estadísticas de la Superintendencia de Servicios Sanitarios al 31 de diciembre de 1995. La proporción de uso de aguas subterráneas para el abastecimiento urbano es variable, llegando a ser prácticamente en su totalidad para las ciudades del norte del país.

2) Que otros usos importantes de las aguas subterráneas, sobre todo entre la zona central y el norte del país, son la agricultura, la industria y la minería. Sin embargo, dada la importancia vital que tiene el consumo de agua para la población, se considera de la mayor relevancia el uso para el abastecimiento de agua potable, dentro del contexto general de la explotación de las aguas subterráneas.

3) Que la presente norma de emisión tiene como objeto de protección prevenir la contaminación de las aguas subterráneas, mediante el control de la disposición de los residuos líquidos que se infiltran a través del subsuelo al acuífero. Con lo anterior, se contribuye a mantener la calidad ambiental de las aguas subterráneas.

DECRETO:

**TITULO I
DISPOSICIONES GENERALES**

**TITULO II
DEFINICIONES**

Establecimiento emisor

Parámetros	Valor Característico	Carga contaminante media diaria (equiv. 100 Hab/día) *
Aceites y Grasas	60 mg/L	960 g/d
Aluminio	1 mg/L	16 g/d
Arsénico	0,05 mg/L	0,8 g/d
Benceno	0,010 mg/L	0,16 g/d
Boro	0,75 mg/L	12,8 g/d
Cadmio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Cianuro	0,20 mg/L	3,2 g/d
Cloruros	400 mg/L	6400 g/d
Cobre	1 mg/L	16 g/d
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L	0,8 g/d
Fluoruro	1,5 mg/L	24 g/d
Hierro	1,0 mg/L	16 g/d
Manganeso	0,3 mg/L	4,8 g/d
Mercurio	0,001 mg/L	0,02 g/d
Molibdeno	0,07 mg/L	1,12 g/d
Níquel	0,1 mg/L	1,6 g/d
Nitrógeno Total Kjeldahl	50 mg/L	800 g/d
Nitrito más Nitrato	15 mg/L	240 g/d
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	0,144 g/d
Plomo	0,2 mg/L	3,2 g/d
Selenio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Sulfatos	300 mg/L	4800 g/d
Sulfuros	3 mg/L	48 g/d
Tetracloroetano	0,04 mg/L	0,64 g/d
Tolueno	0,7 mg/L	11,2 g/d
Triclorometano	0,2 mg/L	3,2 g/d
Xileno	0,5 mg/L	8 g/d
Zinc	1 mg/L	16 g/d

TITULO III
**LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA DESCARGAS DE RESIDUOS
 LIQUIDOS A AGUAS SUBTERRANEAS**

Consideraciones Generales

TABLA 1

**Limites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos
 en Condiciones de Vulnerabilidad Media**

CONTAMINANTE	UNIDAD	LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS
Indicadores Físicos y Químicos		
Ph	Unidad	6,0 – 8,5
Inorgánicos		
Cianuro	mg/L	0,20
Cloruros	mg/L	250
Fluoruro	mg/L	1,5
N-Nitrato + N-Nitrito	mg/L	10
Sulfatos	mg/L	250
Sulfuros	mg/L	1
Orgánicos		
Aceite y Grasas	mg/L	10
Benceno	mg/L	0,01
Pentaclorofenol	mg/L	0,009
Tetracloroetano	mg/L	0,04
Tolueno	mg/L	0,7
Triclorometano	mg/L	0,2
Xileno	mg/L	0,5
Metales		
Aluminio	mg/L	5
Arsénico	mg/L	0,01
Boro	mg/L	0,75
Cadmio	mg/L	0,002
Cobre	mg/L	1
Cromo Hexavalente	mg/L	0,05
Hierro	mg/L	5
Manganeso	mg/L	0,3
Mercurio	mg/L	0,001
Molibdeno	mg/L	1
Níquel	mg/L	0,2
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,01
Zinc	mg/L	3
Nutrientes		
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	10

TABLA 2
Limites Máximos Permitidos para Descargar Residuos Líquidos en Condiciones de Vulnerabilidad Baja

CONTAMINANTE	UNIDAD	LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS
Indicadores Físicos y Químicos		
PH	Unidad	6,0 – 8,5
Inorgánicos		
Cianuro	mg/L	0,2
Cloruros	mg/L	250
Fluoruro	mg/L	5
N-Nitrato + N-Nitrito	mg/L	15
Sulfatos	mg/L	500
Sulfuros	mg/L	5
Orgánicos		
Aceite y Grasas	mg/L	10
Benceno	mg/L	0,01
Pentaclorofenol	mg/L	0,009
Tetracloroetano	mg/L	0,04
Tolueno	mg/L	0,7
Triclorometano	mg/L	0,2
Xileno	mg/L	0,5
Metales		
Aluminio	mg/L	20
Arsénico	mg/L	0,01
Boro	mg/L	3
Cadmio	mg/L	0,002
Cobre	mg/L	3
Cromo Hexavalente	mg/L	0,2
Hierro	mg/L	10
Manganeso	mg/L	2
Mercurio	mg/L	0,001
Molibdeno	mg/L	2,5
Níquel	mg/L	0,5
Plomo	mg/L	0,05
Selenio	mg/L	0,02
Zinc	mg/L	20
Nutrientes		
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	15

TITULO IV

PROGRAMA Y PLAZOS DE CUMPLIMIENTO DE LAS NORMAS DE EMISIÓN

TITULO V

PROCEDIMIENTOS DE MEDICION Y CONTROL

TITULO VII

MÉTODOS DE ANÁLISIS

TITULO VIII

FISCALIZACION

Artículo 27º. La presente norma será fiscalizada por la Superintendencia de Servicios Sanitarios y los Servicios de Salud respectivos, según corresponda.

TITULO IX

PLAZO DE VIGENCIA

Artículo 28º. El presente decreto, entrará en vigencia 30 días después de su publicación en el Diario Oficial.

ANÓTESE, TÓMESE RAZON, Y PUBLÍQUESE.

RICARDO LAGOS ESCOBAR
Presidente de la República

MARIO FERNÁNDEZ BAEZA
Ministro Secretario General de la Presidencia

APÉNDICE 2

5530 PHENOLS*

5530 A. Introduction

Phenols, defined as hydroxy derivatives of benzene and its condensed nuclei, may occur in domestic and industrial wastewaters, natural waters, and potable water supplies. Chlorination of such waters may produce odorous and objectionable-tasting chlorophenols. Phenol removal processes in water treatment include superchlorination, chlorine dioxide or chloramine treatment, ozonation, and activated carbon adsorption.

1. Selection of Method

The analytical procedures offered here use the 4-aminoantipyrine colorimetric method that determines phenol, ortho- and meta-substituted phenols, and, under proper pH conditions, those para-substituted phenols in which the substitution is a carboxyl, halogen, methoxyl, or sulfonic acid group. The 4-aminoantipyrine method does not determine those para-substituted phenols where the substitution is an alkyl, aryl, nitro, benzoyl, nitroso, or aldehyde group. A typical example of these latter groups is paracresol, which may be present in certain industrial wastewaters and in polluted surface waters.

The 4-aminoantipyrine method is given in two forms: Method C, for extreme sensitivity, is adaptable for use in water samples containing less than 1 mg phenol/L. It concentrates the color in a nonaqueous solution. Method D retains the color in the aqueous solution. Because the relative amounts of various phenolic compounds in a given sample are unpredictable, it is not possible to

provide a universal standard containing a mixture of phenols. For this reason, phenol (C_6H_5OH) itself has been selected as a standard for colorimetric procedures and any color produced by the reaction of other phenolic compounds is reported as phenol. Because substitution generally reduces response, this value represents the minimum concentration of phenolic compounds. A gas-liquid chromatographic procedure is included in Section 6420B and may be applied to samples or concentrates to quantify individual phenolic compounds.

2. Interferences

Interferences such as phenol-decomposing bacteria, oxidizing and reducing substances, and alkaline pH values are dealt with by acidification. Some highly contaminated wastewaters may require specialized techniques for eliminating interferences and for quantitative recovery of phenolic compounds.

Eliminate major interferences as follows (see Section 5530B for reagents):

Oxidizing agents, such as chlorine and those detected by the liberation of iodine on acidification in the presence of potassium iodide (KI)—Remove immediately after sampling by adding excess ferrous sulfate ($FeSO_4$). If oxidizing agents are not removed, the phenolic compounds will be oxidized partially.

Sulfur compounds—Remove by acidifying to pH 4.0 with H_3PO_4 and aerating briefly by stirring. This eliminates the interference of hydrogen sulfide (H_2S) and sulfur dioxide (SO_2).

* Approved by Standard Methods Committee, 1993.

Oils and tars—Make an alkaline extraction by adjusting to pH 12 to 12.5 with NaOH pellets. Extract oil and tar from aqueous solution with 50 mL chloroform (CHCl₃). Discard oil- or tar-containing layer. Remove excess CHCl₃ in aqueous layer by warming on a water bath before proceeding with the distillation step.

3. Sampling

Sample in accordance with the instructions of Section 1060.

4. Preservation and Storage of Samples

Phenols in concentrations usually encountered in wastewaters are subject to biological and chemical oxidation. Preserve and

store samples at 4°C or lower unless analyzed within 4 h after collection.

Acidify with 2 mL conc H₂SO₄/L.

Analyze preserved and stored samples within 28 d after collection.

5. Bibliography

- ETTINGER, M.B., S. SCROTT & C.C. RUCIBOFF. 1943. Preservation of phenol content in polluted river water samples previous to analysis. *J. Amer. Water Works Assoc.* 35:299.
- CARTER, M.J. & M.T. HUSTON. 1978. Preservation of phenolic compounds in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 12:309.
- NEUFELD, R.D. & S.B. POLADING. 1985. Comparison of 4-aminoantipyrine and gas-liquid chromatography techniques for analysis of phenolic compounds. *J. Water Pollut. Control Fed.* 57:1040.

5530 B. Cleanup Procedure

1. Principle

Phenols are distilled from nonvolatile impurities. Because the volatilization of phenols is gradual, the distillate volume must ultimately equal that of the original sample.

2. Apparatus

a. *Distillation apparatus*, all-glass, consisting of a 1-L borosilicate glass distilling apparatus with Graham condenser.*

b. *pH meter*.

3. Reagents

Prepare all reagents with distilled water free of phenols and chlorine.

a. *Phosphoric acid solution*, H₃PO₄, 1 + 9: Dilute 10 mL 85% H₃PO₄ to 100 mL with water.

b. *Methyl orange indicator solution*.

c. *Special reagents for turbid distillates:*

1) *Sulfuric acid*, H₂SO₄, 1N.

2) *Sodium chloride*, NaCl.

3) *Chloroform*, CHCl₃, or *methylene chloride*, CH₂Cl₂.

4) *Sodium hydroxide*, NaOH, 2.5N: Dilute 41.7 mL 6N NaOH to 100 mL or dissolve 10 g NaOH pellets in 100 mL water.

* Corning No. 3360 or equivalent.

4. Procedure

a. Measure 500 mL sample into a beaker, adjust pH to approximately 4.0 with H₃PO₄ solution using methyl orange indicator or a pH meter, and transfer to distillation apparatus. Use a 500-mL graduated cylinder as a receiver. Omit adding H₃PO₄ and adjust pH to 4.0 with 2.5N NaOH if sample was preserved as described in 5530A.4.

b. Distill 450 mL, stop distillation and, when boiling ceases, add 50 mL warm water to distilling flask. Continue distillation until a total of 500 mL has been collected.

c. One distillation should purify the sample adequately. Occasionally, however, the distillate is turbid. If so, acidify with H₃PO₄ solution and distill as described in ¶ 4b. If second distillate is still turbid, use extraction process described in ¶ 4d before distilling sample.

d. *Treatment when second distillate is turbid:* Extract a 500-mL portion of original sample as follows: Add 4 drops methyl orange indicator and make acidic to methyl orange with 1N H₂SO₄. Transfer to a separatory funnel and add 150 g NaCl. Shake with five successive portions of CHCl₃, using 40 mL in the first portion and 25 mL in each successive portion. Transfer CHCl₃ layer to a second separatory funnel and shake with three successive portions of 2.5N NaOH solution, using 4.0 mL in the first portion and 3.0 mL in each of the next two portions. Combine alkaline extracts, heat on a water bath until CHCl₃ has been removed, cool, and dilute to 500 mL with distilled water. Proceed with distillation as described in ¶s 4a and b.

NOTE: CH₂Cl₂ may be used instead of CHCl₃, especially if an emulsion forms when the CHCl₃ solution is extracted with NaOH.

5530 C. Chloroform Extraction Method

1. General Discussion

a. Principle: Steam-distillable phenols react with 4-aminoantipyrine at pH 7.9 ± 0.1 in the presence of potassium ferricyanide to form a colored antipyrine dye. This dye is extracted from aqueous solution with CHCl_3 and the absorbance is measured at 460 nm. This method covers the phenol concentration range from 1.0 $\mu\text{g/L}$ to over 250 $\mu\text{g/L}$ with a sensitivity of 1 $\mu\text{g/L}$.

b. Interference: All interferences are eliminated or reduced to a minimum if the sample is preserved, stored, and distilled in accordance with the foregoing instructions.

c. Minimum detectable quantity: The minimum detectable quantity for clean samples containing no interferences is 0.5 μg phenol when a 25-mL CHCl_3 extraction with a 5-cm cell or a 50-mL CHCl_3 extraction with a 10-cm cell is used in the photometric measurement. This quantity is equivalent to 1 μg phenol/L in 500 mL distillate.

2. Apparatus

a. Photometric equipment: A spectrophotometer for use at 460 nm equipped with absorption cells providing light paths of 1 to 10 cm, depending on the absorbances of the colored solutions and the individual characteristics of the photometer.

b. Filter funnels: Buchner type with fritted disk.*

c. Filter paper: Alternatively use an appropriate 11-cm filter paper for filtering CHCl_3 extracts instead of the Buchner-type funnels and anhydrous Na_2SO_4 .

d. pH meter.

e. Separatory funnels, 1000-mL, Squibb form, with ground-glass stoppers and TFE stopcocks. At least eight are required.

3. Reagents

Prepare all reagents with distilled water free of phenols and chlorine.

a. Stock phenol solution: Dissolve 100 mg phenol in freshly boiled and cooled distilled water and dilute to 100 mL. CAUTION—Toxic; handle with extreme care. Ordinarily this direct weighing yields a standard solution; if extreme accuracy is required, standardize as follows:

1) To 100 mL water in a 500-mL glass-stoppered conical flask, add 50.0 mL stock phenol solution and 10.0 mL bromate-bromide solution. Immediately add 5 mL conc HCl and swirl gently. If brown color of free bromine does not persist, add 10.0-mL portions of bromate-bromide solution until it does. Keep flask stoppered and let stand for 10 min; then add approximately 1 g KI. Usually four 10-mL portions of bromate-bromide solution are required if the stock phenol solution contains 1000 mg phenol/L.

2) Prepare a blank in exactly the same manner, using distilled water and 10.0 mL bromate-bromide solution. Titrate blank and sample with 0.025M sodium thiosulfate, using starch solution indicator.

3) Calculate the concentration of phenol solution as follows:

$$\text{mg phenol/L} = 7.842 [(A \times B) - C]$$

* 15-mL Corning No. 36060 or equivalent.

where:

A = mL thiosulfate for blank,

B = mL bromate-bromide solution used for sample divided by 10, and

C = mL thiosulfate used for sample.

b. Intermediate phenol solution: Dilute 1.00 mL stock phenol solution in freshly boiled and cooled distilled water to 100 mL; 1 mL = 10.0 μg phenol. Prepare daily.

c. Standard phenol solution: Dilute 50.0 mL intermediate phenol solution to 500 mL with freshly boiled and cooled distilled water; 1 mL = 1.0 μg phenol. Prepare within 2 h of use.

d. Bromate-bromide solution: Dissolve 2.784 g anhydrous KBrO_3 in water, add 10 g KBr crystals, dissolve, and dilute to 1000 mL.

e. Hydrochloric acid, HCl, conc.

f. Standard sodium thiosulfate titrant, 0.025M: See Section 4500-O.C.2e.

g. Starch solution: See Section 4500-O.C.2d.

h. Ammonium hydroxide, NH_4OH , 0.5N: Dilute 35 mL fresh, conc NH_4OH to 1 L with water.

i. Phosphate buffer solution: Dissolve 104.5 g K_2HPO_4 and 72.3 g KH_2PO_4 in water and dilute to 1 L. The pH should be 6.8.

j. 4-Aminoantipyrine solution: Dissolve 2.0 g 4-aminoantipyrine in water and dilute to 100 mL. Prepare daily.

k. Potassium ferricyanide solution: Dissolve 8.0 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in water and dilute to 100 mL. Filter if necessary. Store in a brown glass bottle. Prepare fresh weekly.

l. Chloroform, CHCl_3 .

m. Sodium sulfate, anhydrous Na_2SO_4 , granular.

n. Potassium iodide, KI, crystals.

4. Procedure

Ordinarily, use Procedure *a*; however, Procedure *b* may be used for infrequent analyses.

a. Place 500 mL distillate, or a suitable portion containing not more than 50 μg phenol, diluted to 500 mL, in a 1-L beaker. Prepare a 500-mL distilled water blank and a series of 500-mL phenol standards containing 5, 10, 20, 30, 40, and 50 μg phenol.

Treat sample, blank, and standards as follows: Add 12.0 mL 0.5N NH_4OH and immediately adjust pH to 7.9 ± 0.1 with phosphate buffer. Under some circumstances, a higher pH may be required.† About 10 mL phosphate buffer are required. Transfer to a 1-L separatory funnel, add 3.0 mL aminoantipyrine solution, mix well, add 3.0 mL $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution, mix well, and let color develop for 15 min. The solution should be clear and light yellow.

Extract immediately with CHCl_3 , using 25 mL for 1- to 5-cm cells and 50 mL for a 10-cm cell. Shake separatory funnel at least 10 times, let CHCl_3 settle, shake again 10 times, and let CHCl_3 settle again. Filter each CHCl_3 extract through filter paper or fritted glass funnels containing a 5-g layer of anhydrous Na_2SO_4 . Collect dried extracts in clean cells for absorbance measurements; do not add more CHCl_3 or wash filter papers or funnels with CHCl_3 .

Read absorbance of sample and standards against the blank at 460 nm. Plot absorbance against micrograms phenol concentra

† For NPDES permit analyses, pH 10 ± 0.1 is required.

tion. Construct a separate calibration curve for each photometer and check each curve periodically to insure reproducibility.

b. For infrequent analyses prepare only one standard phenol solution. Prepare 500 mL standard phenol solution of a strength approximately equal to the phenolic content of that portion of original sample used for final analysis. Also prepare a 500-mL distilled water blank.

Continue as described in ¶ a, above, but measure absorbances of sample and standard phenol solution against the blank at 460 nm.

5. Calculation

a. For Procedure a:

$$\mu\text{g phenol/L} = \frac{A}{B} \times 1000$$

where:

A = μg phenol in sample, from calibration curve, and
B = mL original sample.

b. For Procedure b, calculate the phenol content of the original sample:

$$\mu\text{g phenol/L} = \frac{C \times D \times 1000}{E \times B}$$

where:

C = μg standard phenol solution,
D = absorbance reading of sample,
E = absorbance of standard phenol solution, and
B = mL original sample.

6. Precision and Bias

Because the "phenol" value is based on $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, this method yields only an approximation and represents the minimum amount

of phenols present. This is true because the phenolic reactivity to 4-aminoantipyrine varies with the types of phenols present.

In a study of 40 refinery wastewaters analyzed in duplicate at concentrations from 0.02 to 6.4 mg/L the average relative standard deviation was $\pm 12\%$. Data are not available for precision at lower concentrations.

7. Bibliography

- SCOTT, R.D. 1931. Application of a bromine method in the determination of phenols and cresols. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 3:67.
- EMERSON, E., H.H. BEACHAM & L.C. BUEGLE. 1943. The condensation of aminoantipyrine. II. A new color test for phenolic compounds. *J. Org. Chem.* 8:417.
- ERTINGER, M.B. & R.C. KRONER. 1949. The determination of phenolic materials in industrial wastes. *Proc. 5th Ind. Waste Conf., Purdue Univ.*, p. 345.
- ERTINGER, M.B., C.C. RUECHHOFF & R.J. LISHKA. 1951. Sensitive 4-aminoantipyrine method for phenolic compounds. *Anal. Chem.* 23:1783.
- DANNIS, M. 1951. Determination of phenols by the aminoantipyrine method. *Sewage Ind. Wastes* 23:1516.
- MOHLER, E.F., JR. & L.N. JACOB. 1957. Determination of phenolic-type compounds in water and industrial waste waters: Comparison of analytical methods. *Anal. Chem.* 29:1369.
- BURTSCHILL, R.H., A.A. ROSEN, F.M. MIDDLETON & M.B. ERTINGER. 1959. Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor. *J. Amer. Water Works Assoc.* 51:205.
- GORDON, G.E. 1960. Colorimetric determination of phenolic materials in refinery waste waters. *Anal. Chem.* 32:1325.
- OCZYNSKI, F.W. 1960. The absorptometric determination of phenol. *Analyst* 85:278.
- FAUST, S.D. & O.M. ALY. 1962. The determination of 2,4-dichlorophenol in water. *J. Amer. Water Works Assoc.* 54:235.
- FAUST, S.D. & E.W. MIKULEWICZ. 1967. Factors influencing the condensation of 4-aminoantipyrine with derivatives of hydroxybenzene. II. Influence of hydronium ion concentration on absorptivity. *Water Res.* 1:509.
- FAUST, S.D. & P.W. ANDERSON. 1968. Factors influencing the condensation of 4-aminoantipyrine with derivations of hydroxy benzene. III. A study of phenol content in surface waters. *Water Res.* 2:515.
- SMITH, L.S. 1976. Evaluation of Instrument for the (Ultraviolet) Determination of Phenol in Water. EPA-600/4-76-048, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.

5530 D. Direct Photometric Method

1. General Discussion

a. *Principle:* Steam-distillable phenolic compounds react with 4-aminoantipyrine at pH 7.9 ± 0.1 in the presence of potassium ferricyanide to form a colored antipyrine dye. This dye is kept in aqueous solution and the absorbance is measured at 500 nm.

b. *Interference:* Interferences are eliminated or reduced to a minimum by using the distillate from the preliminary distillation procedure.

c. *Minimum detectable quantity:* This method has less sensitivity than Method C. The minimum detectable quantity is 10 μg phenol when a 5-cm cell and 100 mL distillate are used.

2. Apparatus

- a. *Photometric equipment:* Spectrophotometer equipped with absorption cells providing light paths of 1 to 5 cm for use at 500 nm.
b. *pH meter.*

3. Reagents

See Section 5530C.3.

4. Procedure

Place 100 mL distillate, or a portion containing not more than 0.5 mg phenol diluted to 100 mL, in a 250-mL beaker.

Prepare a 100-mL distilled water blank and a series of 100-mL phenol standards containing 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 mg phenol. Treat sample, blank, and standards as follows: Add 2.5 mL 0.5*N* NH₄OH solution and immediately adjust to pH 7.9 ± 0.1 with phosphate buffer. Add 1.0 mL 4-aminoantipyrine solution, mix well, add 1.0 mL K₂Fe(CN)₆ solution, and mix well.

After 15 min, transfer to cells and read absorbance of sample and standards against the blank at 500 nm.

5. Calculation

a. Use of calibration curve: Estimate sample phenol content from photometric readings by using a calibration curve constructed as directed in Section 5530C.4d.

$$\text{mg phenol/L} = \frac{A}{B} \times 1000$$

where:

A = mg phenol in sample, from calibration curve, and
B = mL original sample.

b. Use of single phenol standard:

$$\text{mg phenol/L} = \frac{C \times D \times 1000}{E \times B}$$

where:

C = mg standard phenol solution,
D = absorbance of sample, and
E = absorbance of standard phenol solution.

6. Precision and Bias

Precision and bias data are not available.

APÉNDICE 3

Pruebas de OAC con fenol sintético

Número de prueba	Conc. Cat. Fe ₂ O ₃ [%]	Temperatura [°C]	pH	Conc. de ozono [mg/L]	Tr [min]	Conc final de fenol [mg/L]	Remoción de fenol [%]
inicial						19,00	0,00
1	0,13	10	5,0	10,6	1,1	13,85	30,75
2	0,13	10	5,0	10,6	3,4	3,92	80,40
3	0,13	10	5,0	49,3	1,1	0,00	100,00
4	0,13	10	5,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						18,40	0,00
5	0,13	10	8,0	10,6	1,1	18,00	2,17
6	0,13	10	8,0	10,6	3,4	2,64	85,65
7	0,13	10	8,0	49,3	1,1	0,00	100,00
8	0,13	10	8,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						19,00	0,00
9	0,13	10	11,0	10,6	1,1	4,20	77,89
10	0,13	10	11,0	10,6	3,4	0,00	100,00
11	0,13	10	11,0	49,3	1,1	0,00	100,00
12	0,13	10	11,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						17,33	0,00
13	0,13	20	5,0	10,6	1,1	7,2	58,45
14	0,13	20	5,0	10,6	3,4	1	94,23
15	0,13	20	5,0	49,3	1,1	0,00	100,00
16	0,13	20	5,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						34	0,00
17	0,13	20	8,0	10,6	1,1	9,7	71,47
18	0,13	20	8,0	10,6	3,4	1,9	94,41
19	0,13	20	8,0	49,3	1,1	0,00	100,00
20	0,13	20	8,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						21,6	0,00
21	0,13	20	11,0	10,6	1,1	6,2	71,30
22	0,13	20	11,0	10,6	3,4	0,00	100,00
23	0,13	20	11,0	49,3	1,1	0,04	99,81
24	0,13	20	11,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						14,4	0,00
25	0,13	40	5,0	10,6	1,1	9,2	36,11
26	0,13	40	5,0	10,6	3,4	1,6	88,89
27	0,13	40	5,0	49,3	1,1	0,00	100,00
28	0,13	40	5,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						37,2	0,00
29	0,13	40	8,0	10,6	1,1	8	78,49
30	0,13	40	8,0	10,6	3,4	1	97,31
31	0,13	40	8,0	49,3	1,1	0,00	100,00
32	0,13	40	8,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						20,4	0,00
33	0,13	40	11,0	10,6	1,1	4,8	76,47
34	0,13	40	11,0	10,6	3,4	0,8	96,08
35	0,13	40	11,0	49,3	1,1	0,02	99,90
36	0,13	40	11,0	49,3	3,4	0,00	100,00
inicial						18,8	0
37	0,13	20	9,0	10,6	1,1	2,33	87,6
38	0,13	20	9,0	10,6	3,4	0,00	100,0
39	0,13	20	10,0	10,6	1,1	1,55	91,8
40	0,13	20	10,0	10,6	3,4	0,02	99,9
inicial						20,0	0
41	0,13	40	9,0	10,6	1,1	2,23	88,9
42	0,13	40	9,0	10,6	3,4	0,05	99,8
43	0,13	40	10,0	10,6	1,1	1,65	91,8
44	0,13	40	10,0	10,6	3,4	0,05	99,8

Pruebas de OAC con efluente proveniente de CELCO

Numero de muestra	pH	R O3/DQO	Tr [min]	Conc final de fenol [mg/L]	Remoción de fenol %	Conc final de DQO [mg/L]	%Rem DQO	Turbidez final [ftu]	%Rem turbidez	Color final [uc]	%Rem color	pH final
Inicial	9,05	0,00	0	49,60	0	1958	0,00	75,66	0	348,00	0	9,05
1	5,00	0,75:1	10	11,80	76,20	1714	12,50	48,86	35,42	236,00	32,18	4,59
2	5,00	0,75:1	20	8,43	83,01	1958	0,00	52,54	30,56	246,60	29,14	5,12
3	5,00	2:1	10	3,58	92,78	1958	0,00	38,94	48,53	186,40	46,44	4,09
4	5,00	2:1	20	1,98	96,01	1948	0,53	37,34	50,65	170,74	50,94	4,49
5	8,00	0,75:1	10	11,10	77,62	1561	20,29	45,06	40,44	246,66	29,12	4,62
6	8,00	0,75:1	20	7,50	84,88	1101	43,78	49,94	33,99	256,00	26,44	5,10
7	8,00	2:1	10	3,75	92,44	1234	36,99	47,34	37,43	224,66	35,44	4,47
8	8,00	2:1	20	0,75	98,49	981	49,91	34,94	53,82	170,86	50,90	4,92
9	11,00	0,75:1	10	2,92	94,11	1957	0,07	128,86	-70,31	615,34	-76,82	10,01
10	11,00	0,75:1	20	3,82	92,30	1951	0,38	140,74	-86,02	650,00	-86,78	10,10
11	11,00	2:1	10	0,17	99,65	1224	37,50	59,46	21,41	272,60	21,67	8,99
12	11,00	2:1	20	0,09	99,82	1177	39,90	50,06	33,84	248,66	28,55	9,03
13	9,00	2:1	10	0,13	99,74	794	59,46	46,2	38,94	210,6	39,48	4,90
14	9,00	2:1	20	0,12	99,76	634	67,63	34	55,06	159,66	54,12	4,95
15	10,00	2:1	10	0,09	99,82	634	67,63	42,6	43,70	209,34	39,84	6,66
16	10,00	2:1	20	0,18	99,64	476	75,69	38,8	48,72	183,26	47,34	6,75

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Ministerio de Obras Públicas. 1998. D.S. N°609. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.
2. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2000. D.S. N°90. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.
3. Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. 2000. D.S. N°46. Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.
4. http://aguamarket.com/temas_interes/027.asp
5. Departamento de estudios SOFOFA. 2003. "Resumen de economía chilena al 2003".
6. Publicación diario ESTRATEGIA. 20 de Febrero del 2004
7. Dr. Andrade, C. 2003. Curso Química y Desarrollo Nacional. Universidad de Chile.
8. http://www.papelnet.cl/celulosa/industria_celulosa_chile.htm
9. Programa Tecnologías Ambientales. 2002. Proyecto FDI Negocios innovadores aplicando oxidación avanzada catalítica en el tratamiento de residuos industriales líquidos. Fundación Chile.
10. Ortiz, P. 2003. Evaluación de la OCA como una nueva alternativa para el tratamiento de efluentes industriales: Aplicación a la industria de celulosa y recuperadora de solventes gráficos.
11. Mena, M.P. 2003. Curso Operaciones unitarias en tratamiento de aguas servidas domésticas. Universidad de Chile.
12. Cabierta.uchile.cl/revista/15/articulos/pdf/edu4.pdf
13. Dr. Reyes, Alejandro. 1996. Procesos físico-químicos de tratamientos de efluentes líquidos. Universidad de Santiago de Chile.
14. Ramalho. Sette. Rubens. 1996. Tratamiento de Aguas Residuales. Editorial Reverté. 91-98.
15. <http://www.tanswer.cl/ta/convenci.htm>

16. Red CYTED VII-G. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa.
17. Glaze y colaboradores [3,7-8].
18. Rice, R.G. 1985. The impact of chemicals on a limited resource. *Safe Drinking Water*. Lewis Publishers (eds.). Pp. 123-159
19. Lai, M. S. , Weber, A. S. and Jensen, J. N. 1995. Oxidation of simazine: Ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation. *Water Environment Research*. 67: 340 – 346.
20. Glaze, W. H., Peyton, G. R., Lin, S., Huang, R. Y. and Burleson, J.L. 1982. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. *Environ. Sci. Technol.* 16: 454-458.
21. Schumacher, J., Pi, Y.Z. and Jekel, M. 2004. Ozonation of persistent DOC in municipal WWTP effluent for groundwater recharge. *Water Science and Technology*. 49: 305-310.
22. Zombi, A, Ilisz, I., László, Z., Esplugas, S., Jiménez, J., Contreras, S., Pascual, E and Rodríguez, M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 36: 1034-1042 .
23. Sproul, O.J. In *AWWA Proceedings. Ozonation: Recent Advanced and Research needs*; American Water Works Association. Denver, in press.
24. Lopez, A., Ricco, V, Ciannarella, R., Roíz, A., Di Pinto, A.C. and Passino,R. 1999. Textile wastewater reuse: Ozonation of membrane concentrated secondary effluent. *Wat. Sci. Tech.* 40: 99-105.
25. Universidad de Concepción Facultad de Ciencias Químicas. 2002. Curso: *Nuevos Avances en Tratamiento de Efluentes Acuáticos: Tecnologías de Oxidación Avanzada*.
26. Glaze, W. H. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 21: 224-230.
27. García-Ochoa, F. y Santos, A. 1998. *Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales*. Universidad Complutense de Madrid, 28040, 1-9.
28. Tanaka, T., Fukuzumi, S. and Mochizuki, S., 1987, T. *Isr. Journal Chemical Research*. 30: 1293-1300.

29. Kulkarni, U.S. and Dixit, S.G. 1991. *Industry Engineering Chemical Research*. 30: 1916 -1920.
30. Pérez, M., Torrades, F., García- Hortal, J. A., Doménech, X., Peral J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo – Fenton conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 36 : 63-74.
31. Ing. Civil Qco. Mesa J. 2004. *Planta Constitución / Arauco*.
32. IPCS Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. 1992. *Fichas Internacionales de Seguridad Química. Fenol ICSC: 0070*
33. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. 1998. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5th edition. USA. Pp 452 – 454.
34. Staehelin, J. and Hoigné, J. 1982. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16: 676-681.
35. Staehelin, J. and Hoigné, J. 1985. Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 19: 1206-1213.
36. Staehelin, J., Bühler, R.E. and Hoigné, J. 1982. Ozone decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis, *J. Phys. Chem.* 86: 255-259
37. Doménech, J. y Litter, Red CYTED VII-G. 2001. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Ed. Miguel A. Blesa, Pp 6.
38. Carey, F.A. and Sunberg, R.J. 1990. *Advanced organic chemistry*. 3rd ed. Part B. Pp 645-647.